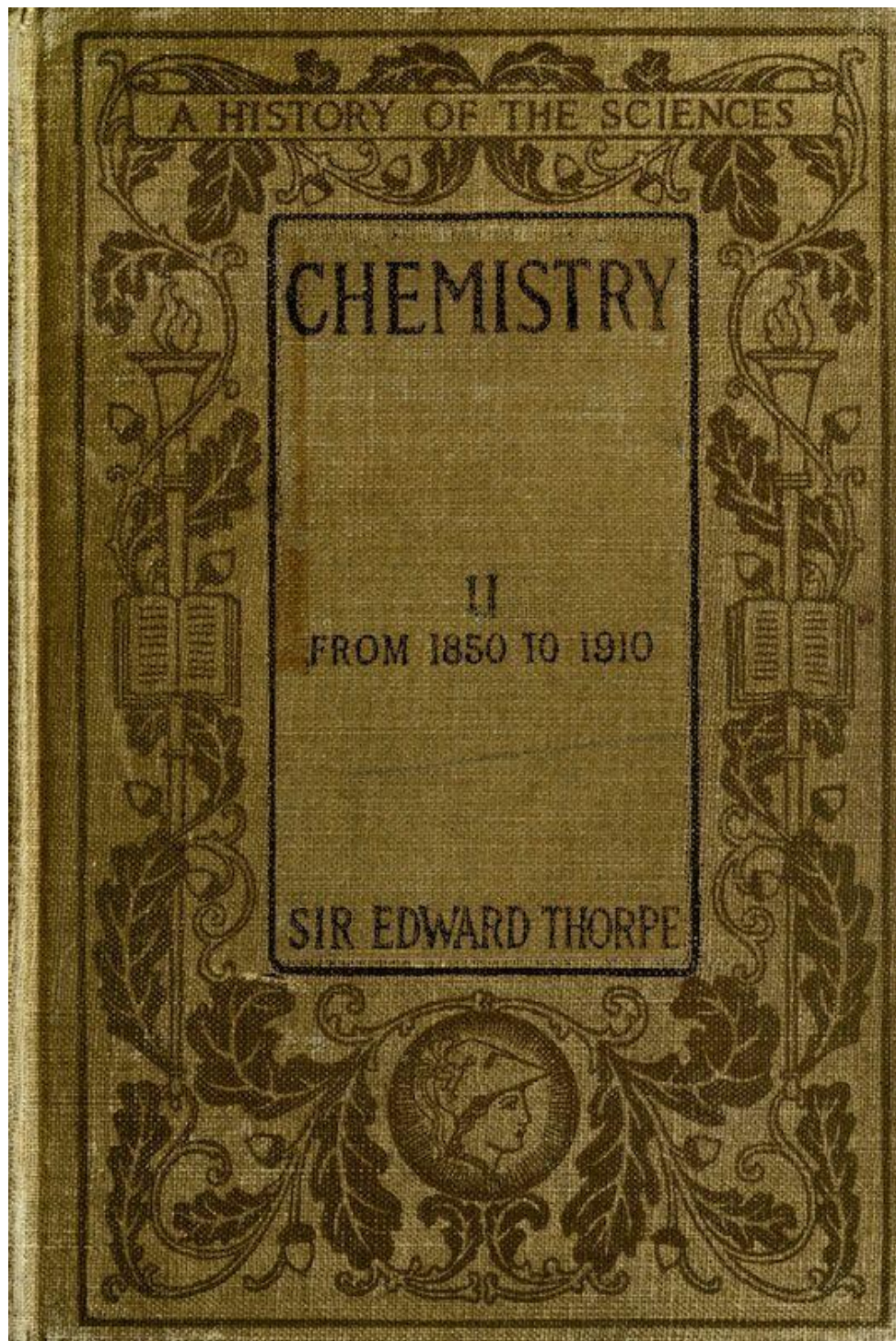


История химии, Том 2 (из 2). С 1850 по 1910 год

Т. Э. Торп



Электронная книга проекта "Гутенберг" по истории химии, том 2 (из 2)

Эта электронная книга предназначена для использования любым человеком в любой точке Соединенных Штатов и большинства других частей мира бесплатно и практически без каких-либо ограничений. Вы можете скопировать его, раздать или повторно использовать в соответствии с условиями лицензии Project Gutenberg, прилагаемой к этой книге, или онлайн по адресу www.gutenberg.org. Если вы находитесь за пределами Соединенных Штатов, вам необходимо ознакомиться с законами страны, в которой вы находитесь, прежде чем использовать эту электронную книгу.

Название: История химии, Том 2 (из 2)

Автор: Т. Э. Торп

Дата выхода: 26 сентября 2017 г. [Электронная книга № 55631]

Последнее обновление: 23 октября 2024 г.

Язык: Английский

Титры: Продюсерами выступили Соня Шерманн, Чарли Ховард и команда онлайн-корректур на <http://www.pgdp.net> (Этот файл был создан на основе изображений, щедро предоставленных интернет-архивом)

*** НАЧАЛО ПРОЕКТА ЭЛЕКТРОННОЙ КНИГИ ГУТЕНБЕРГА "ИСТОРИЯ ХИМИИ", ТОМ 2 (ИЗ 2) ***

ИСТОРИЯ НАУК

Астрономия, профессор. Джордж Форбс, Ф.Р.С.

Химия, 2 тома, сэр Эдвард Торп, С.В., D Sc., F.R.S. и др. (Директор государственных лабораторий)

Критика Ветхого Завета, автор проф. Арчибальд Дафф (профессор теологии иврита и Ветхого Завета в Объединенном колледже в Брэдфорде)

В Активном препарате—

Критика Нового Завета, Ф. К. Конибир, магистр (ныне покойный сотрудник и проректор Университета. Колледж, Оксфорд)

Геология, автор Х. Б. Вудворд, F.R.S., F.G.S. (помощник директора геологической службы)

География, доктор Скотт Келти, F.R.G.S., F.S.A.

СЫНОВЬЯ Г. П. ПАТНЭМА

Нью - Йорк Лондон



Justus von Liebig

ИСТОРИЯ НАУК

ИСТОРИЯ ХИМИИ

АВТОР: сэр ЭДВАРД ТОРП,
К.Б.н., доктор права, F.R.S.

АВТОР КНИГ “ОЧЕРКИ ИСТОРИЧЕСКОЙ ХИМИИ”, “ХАМФРИ ДЭВИ:
ПОЭТ И ФИЛОСОФ”, “ДЖОЗЕФ ПРИСТЛИ” И Т.Д. И Т.П.

ДВА ТОМА

II.

С 1850 по 1910 год

С ИЛЛЮСТРАЦИЯМИ

СЫНОВЬЯ Г. П. ПАТНЭМА

НЬЮ-ЙОРК И ЛОНДОН

The Knickerbocker Press

1910

Авторское право, 1910,
Г. П. СЫНОВЬЯ ПАТНЭМА

Эта серия издается в Лондоне издательством Rationalist Press Association, Limited

Издательство "Никербокер Пресс", Нью-Йорк

ПРИМЕЧАНИЕ ИЗДАТЕЛЯ

Планировалось, что "История наук" представит для сведения широкой публики исторический отчет о великих разделах науки. Каждый том - это работа писателя, который признан авторитетом в своей области. Эти книги не следует рассматривать как буквари, они представляют собой тщательно переработанную информацию о том, какое отношение каждый крупный раздел науки имеет к изменениям в человеческих идеях и к интеллектуальному развитию человечества. В монографиях объясняется, как были сделаны основные научные открытия, и приводятся имена работников, которым эти открытия принадлежат.

Книги будут состоять примерно из 200 страниц каждая. Каждый том будет содержать от 12 до 16 иллюстраций, включая портреты первооткрывателей, поясняющие виды и диаграммы. Каждый том содержит также краткую, но всеобъемлющую библиографию по теме. Следующие тома будут выпущены осенью 1909 года.

История астрономии.

Джордж Форбс, магистр, Ф.Р.С., М. Inst. С.Е.; автор книги *"Прохождение Венеры"* и др.

История химии: Том I. примерно с 2000 г. до н.э. по 1850 г. н.э. Том II. с 1850 г. н.э. по настоящее время.

Автор: сэр Эдвард Торп, к.Б.н., доктор юридических наук, профессор, директор правительственных лабораторий в Лондоне; избранный профессор и директор химических лабораторий Имперского колледжа науки и технологий; автор *Словаря прикладной химии*.

Далее следует:

История географии.

Доктор Джон Скотт Келти, F.R.G.S., F.S.S.S., F.S.A., Дistinguished. Член комиссии. Географических обществ Парижа, Берлина, Рима, Брюсселя, Амстердама, Женевы и др.; автор *Доклада о географическом образовании, Прикладной географии*.

История геологии.

Автор: Гораций Б. Вудворд, F.R.S., F.G.S., помощник директора геологической службы Англии и Уэльса; автор книги *"Геология Англии и Уэльса"* и др.

История антропологии.

А. К. Хэддон, магистр, доктор философии, профессор этнологии в Кембридже и Лондоне; автор книг *"Изучение человека", "Магия и фетишизм"* и др.

История критики Ветхого Завета.

Автор: Арчибальд Дафф, профессор иврита и богословия Ветхого Завета в Объединенном колледже Брэдфорда; автор книг *"Теология и этика евреев", "Современное богословие Ветхого Завета"* и др.

История критики Нового Завета.

Ф. К. Конибера, магистра медицины, покойного сотрудника и прелектора университета. Колледж, Оксфорд; член Британской академии; доктор богословия, *honoris causa*, Гиссен; Сотрудник Академии; автор *Древнеармянских текстов Откровения* и др.

Планируются дальнейшие публикации по следующим темам:

Математика и механика.

Молекулярная физика, Тепло, Жизнь и электричество.

Физиология, эмбриология и наследственность человека.

Акустика, гармоника и физиология слуха, а также Оптика, хроматика и физиология зрения.

Психология Аналитическая, сравнительная и экспериментальная.

Социология и экономика.

Этика.

Сравнительная филология.

Критика, исторические исследования и легенды.

Сравнительная мифология и наука о религиях.

Критика церковных институтов.

Культура, нравственная и интеллектуальная, отраженная в Художественной литературе и изобразительном искусстве.

Логические.

Философия.

Содержание

ГЛАВА I

СТРАНИЦА

Состояние химии в середине девятнадцатого века

1

Введение. Некоторые основатели современной химии: Либих, Велер, Дюма. Быстрое развитие органической химии после 1850 года: Лоран и Герхардт, Гофман. Развитие теории органической химии. Другие представители среднего периода девятнадцатого века: Грэм, Уильямсон, Бунзен. Современная химия в связи с атомной теорией.

ГЛАВА II

Химические элементы, открытые с 1850 года

26

Номенклатура и классификация элементов. Числовые соотношения. Способы обнаружения. Спектроскоп. Цезий, рубидий, таллий, индий, галлий, скандий, германий. Редкоземельные элементы. Промышленное применение редких элементов.

ГЛАВА III

Неактивные элементы: Радий и радиоактивность

43

Аргон, гелий, криптон, неон и ксенон. Радий. Теория распада Резерфорда и Содди. Актиний и полоний. Эманации.

ГЛАВА IV

Атомы и молекулы: атомные веса и эквиваленты

61

Гипотеза Авогадро. Stanislao Cannizzaro. Определение молекулярных масс. Применимость закона Дюлонга и Пти. Зависимость молекулярной массы от осмотического давления. Определение атомных масс. Гипотеза Праута, Дюма, Стаса, лорда Рэлея, Ледюка, Морли, Гая, Теодора Ричардса. Справедливость закона сохранения массы: Ландольт.

ГЛАВА V

Молекулярная теория газов

79

Взаимозависимость газовых законов. Кинетическая теория газов: Бернулли, Уотерстон, Клаузиус, Максвелл, Больцман, Шмидт, Грэм. Диффузия газов. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Соотношение удельных теплоемкостей: Кундт и Варбург. Сжижение газов. Критические температуры и давления: Эндрюс, Пикте и Кайе, Вроблевский, Ольшевский, Дьюар, Каммерлинг-Оннес. Крупномасштабное сжижение воздуха. Исследования при низких температурах.

ГЛАВА VI

Периодический закон	101
Праута, Томсона, Деберейнера, Ньюлендса, Де Шанкуртуа. Изложение периодического закона Менделеева и Лотара Мейера. Его значение как системы классификации.	
ГЛАВА VII	
Валентность	112
Происхождение концепции валентности: Уильямсон, Герхардт, Франкленд, Купер, Кекуле. Четырехвалентность углерода и связь атомов. Рациональные и конститутивные формулы. Динамические теории валентности.	
ГЛАВА VIII	
Химия ароматических соединений	119
Особенности ароматических соединений. Теория бензола Кекуле. Его применение. Эфирные масла. Терпены. Камфора. Синтез парфюмерии. Алкалоиды.	
ГЛАВА IX	
Сtereoизомерия: стереохимия	138
Оптическая: Био, Мичерлих, Пастер, Вислиценус, Ван Т. Хофф, Ле Бель. Асимметрия. Рацемизация. Мультиротация. Геометрическая изомерия. Геометрическая инверсия. Stereoизомерия соединений азота, серы, селена, олова и кремния. Таутомерия. Sterическое препятствие.	
ГЛАВА X	
Органический синтез: Конденсация: синтез жизненно важных продуктов	152
Использование специальных конденсирующих реагентов. Субоксид углерода. Искусственное получение веществ природного происхождения. Синтетические лекарства. Птомаины. Искусственный ализарин. Индиго. Сахара и белки: Эмиль Фишер. Учение о “жизненной силе”.	
ГЛАВА XI	
О развитии физической химии с 1850 года	171
Молекулярных объемах жидкостей. Природа раствора. Применение законов газа Ван Т Хоффом к явлениям, связанным с раствором. Осмос и осмотическое давление. Traube. Pfeffer. Полупроницаемые мембраны. Измерение осмотического давления. Аррениус. Доктрина ионизации. Ее применимость к объяснению химических явлений. Термохимия. Массовое действие. Природа обратимых реакций. Термическая и электролитическая диссоциация. Связь между химической природой и оптической, магнитным вращением и вязкостью. Теория фаз. Катализ. Действие ферментов. Связь между валентностью и объемом. Фотохимия.	
Библиография	187
Указатель	191

ИЛЛЮСТРАЦИИ

	Страницы
Юстус фон Либих	<i>фронтиспис</i>
Жан Батист Андре Дюма	9
Томас Грэм	13
от картины Г. Ф. Уоттс, Р. А., во владении Королевского общества	
Александр Уильям Уильямсон	15
Бунзена, Кирхгофа, и Роско	19
сэр Уильям Рамзай	48
Марии Кюри (<i>урожденная</i> Склодовская)	56
Канниццаро Stanislao	65
сэр Джеймс Дьюар	98
Дмитрий Ivanowitsch Mendeléeff	110
Кекуле Август Кекуле	126
Якоб Хенрик Вант-Гоффа	142
Эмиль Фишер	166
Сванте августа Аррениуса	180

ИСТОРИЯ ХИМИИ

ГЛАВА I

Состояние химии в середине девятнадцатого века

В предыдущем томе была предпринята попытка обрисовать важные черты в развитии химии как искусства и как науки с древнейших времен примерно до середины прошлого века. С тех пор химия развивалась такими темпами и в такой степени, которые не имели аналогов ни в один период ее истории. Не только количество и разнообразие химических продуктов — неорганических и органических — чрезвычайно возросло, но и изучение способов их происхождения, свойств и взаимосвязей значительно расширило наши возможности получения представления о внутренней структуре и строении тел. Это экстраординарное развитие вывело науку за пределы ее собственной специальной области исследований и оказало влияние на все отделы естественных знаний. Одновременно произошло не менее

поразительное расширение сферы его применения для процветания и материального благополучия человечества.

Со смертью Дэви эра блестящих открытий в химии, писал Эдвард Тернер, на данный момент, казалось, завершилась. Хотя число работников науки неуклонно увеличивалось, выпуск химической литературы в Англии фактически уменьшался в течение нескольких лет; а что касается неорганической химии, то за два десятилетия, предшествовавших 1850 году, было сделано несколько первоклассных открытий. Химики, по-видимому, разделяли мнение Тернера о том, что настало время пересмотреть свой запас информации и подвергнуть основные факты и фундаментальные доктрины самой строгой проверке. Их деятельность была направлена не столько на поиск новых соединений или новых элементов, сколько на изучение уже открытых. Основы атомной теории были надежно заложены. Более точно устанавливались соотношения, в которых объединяются элементы известных соединений. Усилия рабочих, за исключением Грэхема, казалось, были потрачены больше на проработку деталей, на заполнение небольших пробелов в химической структуре, какой она тогда существовала, чем на попытки новых разработок. Какое-то время — в начале тридцатых — химики боролись с претензиями конкурирующих методов обозначения, и лишь постепенно система Берцелиуса получила всеобщее признание. Ни в одном из британских университетов не было ничего похожего на практическое обучение химии. Томсон в Глазго иногда разрешал студентам работать под его руководством, но систематического обучения никогда не проводилось. Первые импульсы исходили от Грэма в 1837 году, когда он возглавил преподавание химии в Лондонском университете и когда в 1841 году он помог создать Лондонское химическое общество. Четыре года спустя был основан Королевский химический колледж в Лондоне, которым руководил Август Вильгельм Хофманн — один из самых выдающихся учеников Либиха. Под его вдохновением изучение практической химии достигло необычайного прогресса, и открытие быстро следовало за открытием. Привезя Хофмана в Англию, мы, по сути, привнесли кое-что от духа и мощи его учителя Либиха.

Среди учеников и коллег Хофманна были Уоррен де ла Рю, Абель, Николсон, Мэнсфилд, Медлок, Крукс, Черч, Грисс, Мартиус, Селл, Дайверс и Перкин. Находясь в Гиссене, он начал изучение органических оснований в каменноугольной смоле, в частности, с целью установления идентичности *анилина* Фриче с *бензидамом* Зинина и *кристаллином* Унвердорбена. Хофманн продолжал с неослабевающим усердием возделывать поле, на которое таким образом вышел. Совместно с Маспраттом он открыл *паратолуидин* и *нитранилин*; с кагором *аллиловый спирт*. Его ученик Мэнсфилд ценой своей жизни разработал методы технического извлечения бензола и толуола из каменноугольной смолы и тем самым сделал возможным производство красителей из каменноугольной смолы. Пытаясь синтезировать хинин путем окисления анилина, Перкин, в то время ассистент колледжа, в 1856 году получил *анилиновый фиолетовый*, или *лиловый*, как его стали называть французы, первый из так называемых красителей на основе каменноугольной смолы. В 1859 году за этим последовало открытие Веркеном *пурпурного*, или *фуксина*. Для его изготовления Медлок, один из учеников Хофмана, в 1860 году разработал процесс, по которому какое-то время его изготавливали почти исключительно. Хофманн изучил полученные таким образом продукты и показал, что они являются производными основания, которое он назвал *розанилином*; и он продемонстрировал, что красящие вещества образуются только при одновременном присутствии анилина и толуидина. Он также доказал, что основой красителя, известного как *анилиновый синий*, был *трифенилрозанилин*. В результате этих расспросов он получил

фиолетовые или пурпурные красящие вещества, известные под его именем. Наконец, вся его классическая работа по аминам, соединениям аммония и аналогичным производным фосфора была выполнена в Королевском химическом колледже.

До основания Либихом в 1826 году лаборатории в Гиссене состояние химии в Германии было ненамного, если вообще было, лучше, чем у нас. Создание гиссенской школы положило начало движению, кульминацией которого стало выдающееся положение, которое Германия сейчас занимает в химическом мире. Студенты из всех цивилизованных стран приезжали учиться и работать под руководством их лидера и уносить с собой влияние его примера, вдохновение его гения и стимулирующую силу его энтузиазма.

Юстус фон Либих родился в Дармштадте 12 мая 1803 года, и после окончания учебы в Эрлангене, где он работал над "молниями", он отправился в Париж и поступил в лабораторию Гей-Люссака, с которым продолжил свои исследования. Вернувшись в Германию, он был назначен профессором химии в Гиссене в 1826 году и положил начало той замечательной серии научных работ, на которых в значительной степени зиждется надстройка органической химии. Он исследовал *цианаты, цианиды, ферроцианиды, тиоцианаты* и их производные. Совместно с Велером он открыл группу *бензойных соединений* и создал *радикальную теорию*. Вместе с Велером он также исследовал *мочевую кислоту и ее производные*. Он открыл *гиппуровую кислоту, фульминуровую кислоту, хлораль, хлороформ, альдегид, тиальдин, бензил* и выяснил *строение органических кислот и амидов*. Он значительно усовершенствовал методы органического анализа и, таким образом, получил возможность определить эмпирические формулы ряда соединений углерода, состав которых был известен недостаточно точно. Он практически заложил основы современной агрохимии, и его учению обязано создание важной отрасли технологии — производства химических удобрений. Он работал над физиологической химией, особенно над образованием жира, над природой крови, желчи и сока из мяса. Он изучал процессы брожения и распада организованной материи. Он был самым плодовитым писателем. Каталог научных работ Королевского общества насчитывает не менее 317 работ, написанных его пером. Он был основателем *Анналов химии*, которые теперь ассоциируются с его именем, и *Jahresbericht*; он опубликовал *Энциклопедию чистой и прикладной химии* и *Справочник по органической химии*. Его *Знакомые письма по химии* были переведены на все современные языки и оказали мощное влияние на формирование у населения понимания ценности и полезности науки. Либих покинул Гиссен в 1852 году, чтобы стать профессором химии в Мюнхенском университете и президентом Академии наук. Он умер в Мюнхене 18 апреля 1874 года.

С именем Либиха неразрывно связано имя Велера. Хотя большая часть их работ не была опубликована совместно, то, что они сделали вместе, оказало глубокое влияние на развитие химической теории.

Фридрих Велер родился в Эшерсхайме, недалеко от Франкфурта, 31 июля 1800 года. После учебы в Марбурге, где он независимо от Дэви открыл *иодид циана* и работал над *тиоцианатом ртути*, он отправился в Гейдельберг и исследовал *циановую кислоту* и ее соединения под руководством Гмелина. В 1823 году он работал с Берцелиусом в Стокгольме, где приготовил несколько новых соединений вольфрама и практиковался в анализе минералов. В 1825 году он стал преподавателем химии в Берлинской торговой школе. Здесь ему впервые удалось получить металлический *алюминий* и осуществить *синтез мочевины* — одного из первых органических

соединений, полученных из неорганических материалов. Совместно с Либихом он работал над меллитовой и циановой и циануровыми кислотами. В 1832 году Велер, теперь назначенный в Политехнический институт в Касселе, начал с Либихом их незабываемое исследование масла горького миндаля. В 1836 году его пригласили на кафедру химии Геттингенского университета, и он вместе с Либихом атаковал состав мочевой кислоты и ее производных— последнее крупное исследование, которое друзья провели совместно. Впоследствии Велер посвятил себя в основном неорганической химии. Он выделил кристаллический бор и получил его нитриды, открыл самовоспламеняющийся гидрид кремния, нитрид титана, проанализировал большое количество минералов и метеоритов, а также соединения более редких металлов. Он прославил Геттинген как химическую школу. На двадцатом году его работы в университете было обнаружено, что более 8000 студентов слушали его лекции или работали в его лаборатории. Он умер 23 сентября 1882 года.

Во Франции Дюма пользовался не менее сильным влиянием. Если Либих мог причислить к своим ученикам Редтенбахера, Бромайса, Варрентраппа, Грегори, Плейфера, Уильямсона, Гилберта, Броди, Андерсона, Гладстона, Гофмана, Уилла и Фрезениуса, то Дюма мог бы указать на Булле, Пирию, Стаса, Мельсенса, Вурца и Леблана — всех, кто оказал неоценимую услугу развитию быстро развивающейся отрасли органической химии.



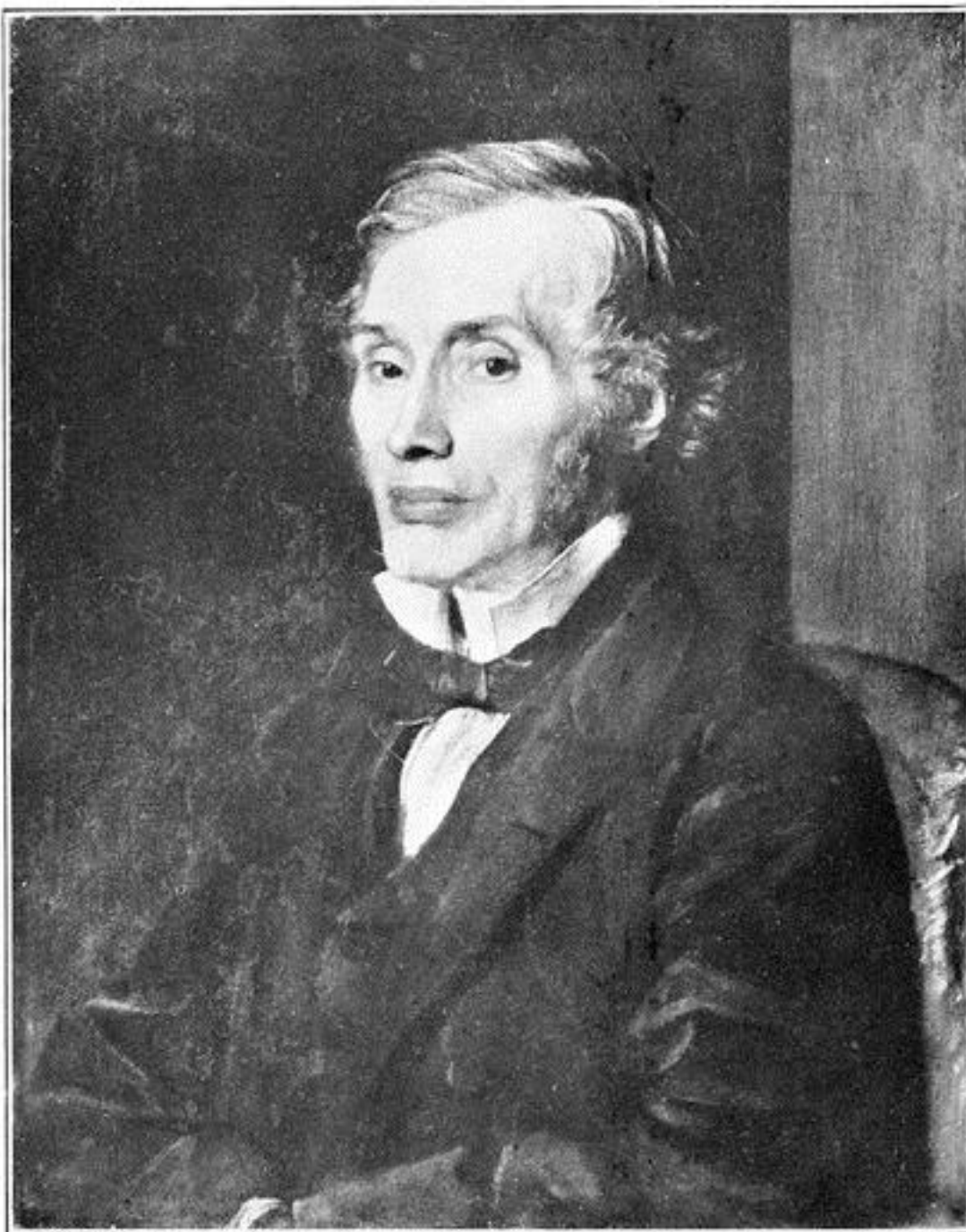
Jean Baptiste André Dumas

Жан Батист Андре Дюма родился 14 июля 1800 года в Алэ, где он был учеником аптекаря. На шестнадцатом году жизни он отправился в Женеву и поступил в фармацевтическую лабораторию Ле Руайе. По-видимому, не получив никакого систематического обучения химии, он приступил к исследовательской работе. Вместе с Коиндетом он установил терапевтическую ценность йода при лечении зоба; вместе с Прево он попытался выделить действующее вещество *наперстянки* и изучил химические изменения при развитии цыпленка в яйце. На двадцать четвертом году жизни Дюма отправился в Париж и стал *репетитором Химии* в Политехнической школе. Он присоединился к Одуэну и Броньяру в создании *Анналов естественных наук* и начал свою великую работу по *химии, применяемой к искусству*, первый том которой появился в 1828 году. Примерно в это же время он разработал свой *метод*

определения плотности паров и опубликовал результаты ряда оценок, сделанных с его помощью. С Булле он начал исследование *сложных эфиров*, из которого выросла *теория эфиринов*, которая послужила ступенькой к теории сложных радикалов, впоследствии разработанной Либихом и Велером. Дюма открыл природу *оксамида* и *этилоксамата*, выделил *метиловый спирт* и установил общую связь групп органических веществ сходного состава, или, одним словом, доктрину *гомологии*. Его работа о *металептическом действии хлора* на органические вещества в конечном итоге привела к ниспровержению электрохимической теории Берцелиуса и привела к теории типов, которая в руках Уильямсона, Лорана, Герхардта и Одлинга оказала большую услугу в объяснении аналогий и взаимосвязей целых групп органических соединений. Он работал во всех областях химии. Он изобрел множество аналитических процессов, установил *гравиметрический состав воды и воздуха* и пересмотрел *атомные веса* большого числа известных тогда элементов. Дюма пользовался большим влиянием в научных и академических кругах Франции. Он был замечательным оратором и обладал редким литературным даром. После создания Империи он стал сенатором и был избран членом муниципального совета Парижа, президентом которого он стал в 1859 году. Он умер 11 апреля 1884 года.

Во многом благодаря влиянию этих выдающихся умов химия получила новое развитие. До них органическая химия практически не существовала как отрасль науки: органические продукты, как правило, интересовали только фармацевтов, главным образом по причине их технического или медицинского значения. Но к середине девятнадцатого века богатство этого доселе неведомого поля стало очевидным, и десятки работников поспешили засеять его и собрать урожай. Действительно, самой поразительной чертой истории химии за последние шестьдесят лет было необычайное расширение органического раздела науки. Химическая литература, касающаяся соединений углерода, в настоящее время превышает по объему литературу, посвященную всем остальным элементам.

В середине девятнадцатого века химики начали заниматься систематизацией результатов изучения органических соединений, и постепенно сформировалось нечто вроде теории органической химии. С этого периода мы можем датировать попытки выразить внутреннюю природу, строение и взаимоотношения веществ, которые шаг за шагом достигли кульминации в наших нынешних представлениях о структуре и пространственном расположении молекул. В 1850 году дуалистические концепции Берцелиуса перестали влиять на доктрины органической химии. Провозглашение Дюма принципа замещения и его логический вывод в теории ядра и теории типов не только привели к свержению дуализма, но и подорвали позиции радикальной теории Либиха и Велера. Учение Герхардта и Лорана распространилось по Европе и оказало влияние на тех молодых химиков, которые, отвергая дуализм, не были полностью удовлетворены верой в сложные радикалы. Открытие Уильямсоном в 1850 году истинной природы эфира и его связи со спиртом, а также последующее приготовление им смешанных эфиров послужили не только примирению противоречивых интерпретаций процесса этерификации, но и примирению теории типов с теорией радикалов. Наконец, его метод представления строения эфиров и способа их происхождения дал мощный стимул использованию формул типов для выражения природы и взаимосвязей органических соединений.



Томас Грэм.

С картины Г. Ф. Уоттса, Р.А., находящейся во владении Королевского общества.

Другими представительными людьми среднего периода девятнадцатого века, помимо Уильямсона, были Грэм и Банзен. Эти трое мужчин были следователями совершенно разного типа, и их работа имела мало общего. Но каждое из них отождествлялось с открытиями фундаментального характера, составляющими поворотные моменты в истории химического прогресса, ценными либо с точки зрения их влияния на химическую доктрину, либо с точки зрения их влияния на оперативную химию.

Томас Грэм родился в Глазго 21 декабря 1805 года и после учебы у Томаса Томсона в университете этого города посещал лекции Хоуп и Лесли в Эдинбурге. В 1830 году он сменил Уре на посту преподавателя химии в колледже Андерсона в Глазго, а в 1837 году был приглашен на кафедру химии во вновь основанном Лондонском университете вместо Эдварда Тернера. В 1854 году он был назначен мастером Монетного двора. Он умер в Лондоне 16 сентября 1869 года.

Работа Грэма была в основном посвящена тому разделу науки, который сейчас известен как физическая химия. Его вклад в чистую химию невелик. Безусловно, наиболее важным является его открытие *метафосфорной* кислоты и ее связи с другими модификациями фосфорной кислоты. Орто- или обычная фосфорная кислота была известна Бойлю; пиропосфорная кислота была открыта Кларком. Работа Грэма примечательна как первая, определенно указывающая на присущее кислотам свойство соединяться с переменными, но определенными количествами основных веществ путем последовательной замены гидроксильных групп — свойство, которое мы сейчас называем *основностью*, и которое имело фундаментальное значение в отношении его влияния на строение кислот и солей.

Слава Грэма в основном основана на его открытии *закона газовой диффузии* (1829-1831), на его работе о *диффузии жидкостей* и на его признании конденсированной формы водорода, которую он назвал *hydrogenium*. Вопросы, связанные с концепцией молекулярной подвижности, действительно, составляли главную черту его исследований. Ему мы обязаны, среди прочего, терминами *кристаллоид*, *коллоид*, *диализ*, *атмосферолиз*, *окклюзия* — все они заняли постоянное место в научной терминологии.



Александр Уильям Уильямсон.

Александр Уильям Уильямсон родился в Уондсворте, Лондон, 1 мая 1824 года. Его отец, шотландец и коллега Джеймса Милля (отца Джона Стюарта Милля) по Ост-Индскому дому, принимал активное участие в основании в 1826 году Лондонского университета, впоследствии известного как Университетский колледж. В 1840 году младший Уильямсон поступил в

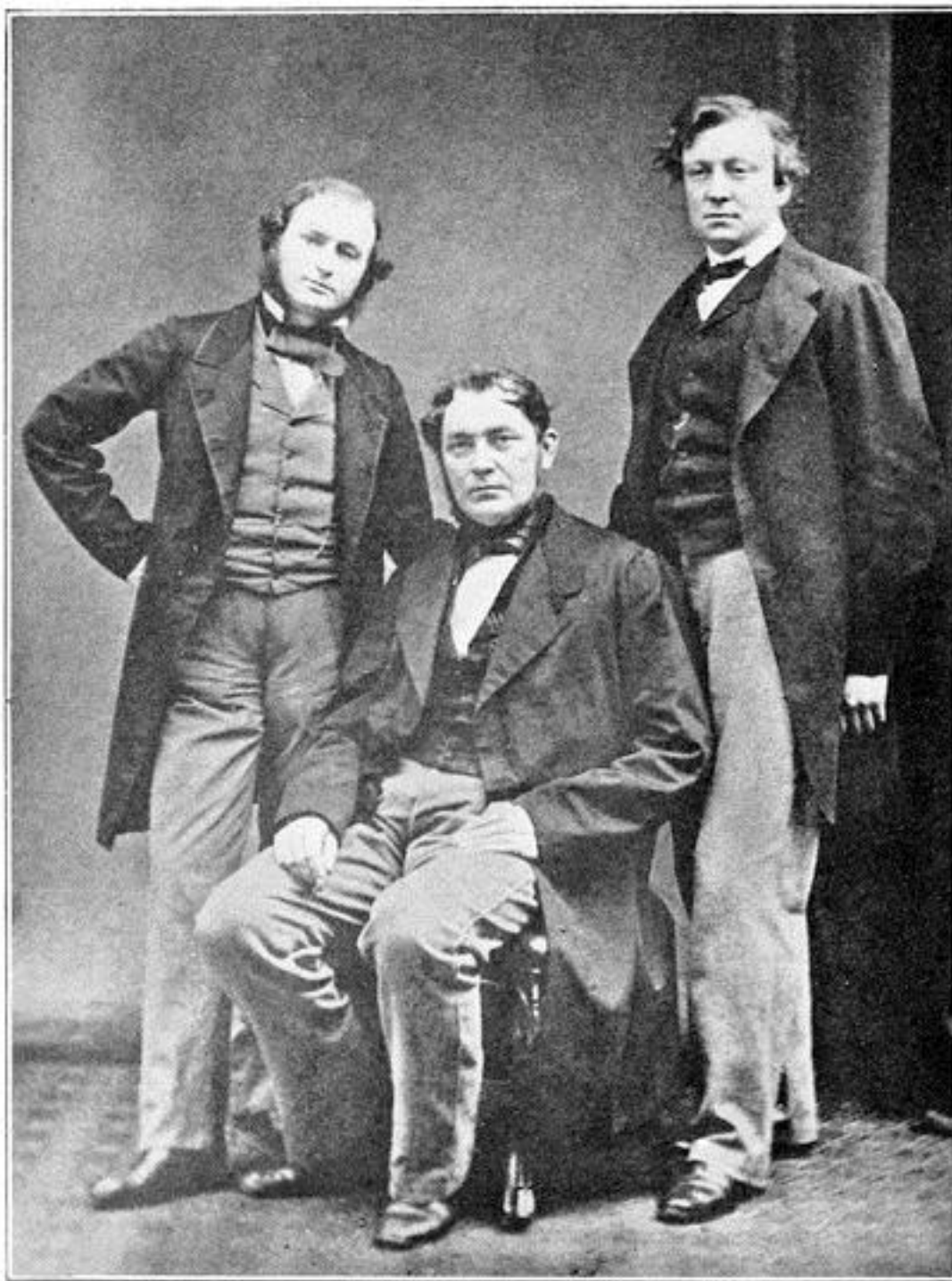
Гейдельбергский университет с намерением изучать медицину; но под влиянием Леопольда Гмелина он обратился к химии. В 1844 году он отправился в Гиссен, чтобы работать под руководством Либиха, и там внес свой первый вклад в химическую науку, а именно в *разложение оксидов и солей хлором; в озон; и в синие соединения циана и железа*. После окончания Гиссенского университета он в 1846 году отправился в Париж, где попал под влияние Конта, у которого изучал математику. В 1850 году по просьбе Грэма он был назначен на кафедру практической химии в Университетском колледже, освободившуюся после смерти Фаунса. Он сразу же приступил к тем исследованиям, которые составляют его главный вклад в науку. В попытке построить гомологичный ряд алифатических спиртов из обычного спирта ему удалось продемонстрировать реальную природу эфира и его генетическую связь со спиртом, а также объяснить процесс этерификации. Мемуары (1850-52), в которых он изложил факты, оказали непосредственное влияние на развитие химической теории. Его объяснение процесса этерификации познакомило химиков с идеей о существенно динамической природе химических изменений. Он привнес концепцию молекулярной подвижности не только в объяснение таких метатетических реакций, как образование эфиров, но и в интерпретацию явлений химических изменений в целом. В этих статьях, а также в статье о составе солей, опубликованной в 1851 году, он попытался систематизировать представление о составе и соотношениях окисленных веществ — органических и неорганических — показав, как их можно рассматривать как составленные в зависимости от типа воды, рассматриваемой как

Ч
О,
Ч

в котором атомы водорода заменены, полностью или частично, другими химически эквивалентными атомами. Эта идея была немедленно принята Герхардтом, получила дальнейшее развитие у Одлинга и Кекуле и в конечном итоге превратилась в химическую теорию.

Уильямсон продолжал руководить лабораторией Университетского колледжа до 1887 года, когда уехал на пенсию в деревню. Он умер в Хайндхеде 6 мая 1904 года.

Роберт Вильгельм Бунзен родился в Геттингене 31 марта 1811 года и после изучения химии у Стромейера, первооткрывателя кадмия, отправился в Париж и работал с Гей-Люссаком. В 1836 году он сменил Велера на посту преподавателя химии в Политехнической школе Касселя, а в 1842 году стал профессором химии в Марбургском университете. В 1852 году он был вызван в Гейдельберг и занимал там кафедру химии до своего выхода на пенсию в 1889 году. Он умер в Гейдельберге 16 августа 1899 года.



Бунзен, Кирхгоф и Роско.

Бунзен впервые отличился своей классической работой о *соединениях какодила*, полученной в результате исследования природы так называемого “дымящегося ликера Кадета”, дурно пахнущей, очень ядовитой, легковоспламеняющейся жидкости, образующейся при нагревании оксида мышьяка с ацетатом щелочи. Исследование (1837-1845) примечательно не только мастерством, которое оно демонстрирует при решении сложной и чрезвычайно опасной манипулятивной проблемы, но и замечательным характером его результатов и их влиянием на

современную химическую теорию. Это исследование, по словам Берцелиуса, стало краеугольным камнем теории сложных радикалов. Название *какодил* или *какодил* было предложено Берцелиусом в связи с тошнотворным запахом соединений нового радикала *арсиндиметила*, $As(CH_3)_2$, как его впоследствии назвал Кольбе.

Бунзен значительно усовершенствовал методы газометрического анализа; их он применил совместно с Плейфером для исследования газообразных продуктов доменной печи при производстве чугуна и тем самым продемонстрировал огромную трату энергии, к которой приводит выход неиспользованных газов в воздух, как это было тогда общепринятой практикой. Это исследование произвело революцию в производстве чугуна, не менее важную, чем благодаря внедрению технологии горячего дутья.

Бунзен разработал методы определения *растворимости газов* в жидкостях, определения *удельного веса газов*, их *скорости диффузии*, а также сочетания или *воспламенения*. В 1841 году он изобрел *углерод-цинковую батарею* и применил ее для электролитического производства металлов, в частности *магния*, свойства которого он впервые точно описал. В 1844 году он изобрел *фотометр жирных пятен*, который долгое время широко использовался для определения фотометрической ценности осветительного газа. Его методы определения *удельной теплоты твердых тел и жидкостей* были простыми, изобретательными и точными. В 1855-1863 годах он провел совместно с Роско длинную серию исследований по *химическому действию света*. В 1859 году совместно с Кирхгофом он разработал первые методы *спектрального анализа* и объяснил происхождение и значение линий Фраунгофера в солнечном спектре, заложив таким образом основы химии солнца и звезд. Применение *спектроскопа* в аналитической химии почти сразу привело к его открытию *цезия* и *рубидия*.

Бунзен работал над проблемами *химической геологии* и провел длинную серию анализов *вулканических продуктов*. В 1857 году вместе с Шишковым он исследовал продукты обжига пороха. Он внес много усовершенствований в аналитическую химию; разработал *йодиметрический метод* объемного анализа и систематизировал процессы *анализа воды*. Наконец, он изобрел *газовую горелку* - прибор, с которым неразрывно связано его имя и который оказал неоценимую услугу оперативной химии и другим видам искусства. Бунзен не был теоретиком, и чисто умозрительные вопросы практически не интересовали его. В то же время он был великим педагогом и сделал химическую школу Гейдельберга не менее известной, чем школы Гиссена и Геттингена.

* * * * *

Масса материала, относящегося к развитию химии, накопленного за последние шестьдесят лет, настолько обширна, что было бы безнадежно пытаться подробно рассмотреть его в рамках такой работы, как эта. Да это и не требуется в истории такого характера. Тех, кто желает получить информацию о происхождении и последовательности фактов, которые в совокупности составляют надстройку современной химии, следует отсылать к энциклопедиям или большим трактатам — или, предпочтительно, к многочисленным монографиям, посвященным специальным разделам, которые, по-видимому, становятся все более необходимыми из-за объема и сложности рассматриваемого вопроса. Все, что мы можем здесь сделать, - это попытаться показать, что стало главным результатом шестидесятилетних непрерывных усилий по раскрытию тайн химических явлений и выяснению природы условий, которые контролируют, модифицируют или детерминируют их. Все эти усилия в конечном счете направлены на

решение фундаментальной проблемы строения материи. Наиболее значительным результатом этих усилий стала разработка и консолидация учения о химических атомах, не обязательно об атомах в ограниченном дальтоновском смысле, но об атомах, рассматриваемых как объединения частиц, или корпускул, то есть сущностей, которые *могут* быть делимыми, но которые, в основном, не разделяются при огромном количестве преобразований, в которых они участвуют. Некоторые считали, что эта модификация первоначальной концепции Дальтона разрушает основу, на которой действительно покоится его теория. В таком предположении нет необходимости. Такой известный атомист, как Грэм, еще в 1863 году в наводящей на размышления статье, озаглавленной *Спекулятивные идеи о строении материи*, расширил концепцию дальтоновского атома именно в том смысле, которого, по-видимому, требуют недавние экспериментальные работы. Нынешняя позиция, также затрагивающая химиков, была столь же хорошо сформулирована Кекуле в 1867 году в следующих выражениях:

Вопрос о том, существуют атомы или нет, не имеет большого значения с химической точки зрения; его обсуждение принадлежит скорее метафизике. В химии нам нужно только решить, является ли предположение об атомах гипотезой, адаптированной к объяснению химических явлений. Более подробно нам следует рассмотреть вопрос о том, обещает ли дальнейшее развитие атомной гипотезы расширить наши знания о механизме химических явлений.

Я без колебаний заявляю, что с философской точки зрения я не верю в реальное существование атомов, принимая это слово в его буквальном значении неделимых частиц материи; я скорее ожидаю, что когда-нибудь мы найдем для того, что мы сейчас называем атомами, математико-механическое объяснение, которое даст представление об атомном весе, атомарности и многих других свойствах так называемых атомов. Однако как химик я считаю предположение об атомах не только целесообразным, но и абсолютно необходимым в химии. Я даже пойду дальше и заявлю о своей вере в то, что *химические атомы существуют*, при условии, что этот термин следует понимать как обозначающий те частицы материи, которые не подвергаются дальнейшему разделению при химических метаморфозах. Если бы прогресс науки привел к теории строения химических атомов — каким бы важным ни было такое знание для общей философии материи, — это внесло бы лишь незначительные изменения в саму химию. Химические атомы всегда будут оставаться химической единицей; и для специально химических соображений мы всегда можем исходить из строения атомов и воспользоваться полученным таким образом упрощенным выражением, то есть атомной гипотезой. Фактически, мы можем принять точку зрения Дюма и Фарадея — что, *независимо от того, атомарна материя или нет, многое несомненно: если допустить, что она атомарна, она будет выглядеть так, как выглядит сейчас*.¹

¹ *Изучение химического состава*, Ида Фрейнд (Издательство Кембриджского университета), 1904.

Следовательно, большая часть того, что следует далее, будет посвящена изложению определенных значительных достижений в области знаний — многие из них первостепенной важности, — которые были достигнуты за последние пятьдесят или шестьдесят лет и которые послужили укреплению этой расширенной концепции атомной теории и утверждению ее положения в качестве статьи научной веры двадцатого века.

ГЛАВА II

Химические элементы , открытые с 1850 года

В 1850 году число веществ, общепризнанных в качестве химических элементов, в том смысле, в каком этот термин впервые применил Бойль, составляло шестьдесят два. Однако впоследствии было показано, что два элемента, а именно *пелопий* Розы и *ильмениум* Германна, идентичны уже известным металлам. В настоящее время (1910 г.) число химических элементов, определенно признанных таковыми, составляет восемьдесят два. В 1850 году, как и сейчас, они широко классифицировались как металлы и неметаллы, хотя тогда считалось, не менее сильно, чем сейчас, что между этими двумя группами не прослеживается четкой демаркационной линии. Шестьдесят лет назад элементов, обычно называемых неметаллами, было тринадцать; сегодня их число составляет девятнадцать — увеличение связано с включением мышьяка и открытием так называемых неактивных элементов, гелия, аргона, криптона, неона и ксенона. В 1850 году было сорок семь элементов, определенно классифицированных как металлы; в 1910 году их число составляет шестьдесят три.

Во все периоды истории химии как науки общей тенденцией было давать названия веществам, когда это было возможно, в соответствии с теоретическими представлениями того времени, и поэтому случалось, что одно и то же тело в последовательные периоды имело очень непохожие названия. Но при наименовании веществ, которые мы называем элементами, теоретические концепции обычно неприменимы. Кислород, это правда, получил свое название от такой концепции; и этимологически это название означает ошибку. Водород также имеет не больше прав называться *водообразующим*, чем кислород. Дэви, который изобрел термин "хлор", выступал за то, чтобы химические элементы назывались по какой-нибудь отличительной особенности, будь то происхождение или физические свойства. В основном этот принцип был принят, особенно в более поздние годы, хотя существует множество примеров названий, полученных из чисто произвольных источников. Во многом именно по той причине, что названия элементов, за редкими исключениями, не связаны с теориями, они остались неизменными, тогда как названия соединений, которые гораздо чаще зависят от умозрительных идей, постоянно изменялись, чтобы соответствовать преобладающим гипотезам того периода. В то же время не всегда ясно, хорошо ли установлена этимология некоторых элементов. Например, недавно было показано, что общепринятое происхождение слова "сурьма" от *antimoine*, основанное на предполагаемом опыте средневековых священнослужителей, не имеет под собой веских оснований. На самом деле это слово происходит от арабского *alhmoud*: оно стало латинизированным до *althimodium* и, в конечном итоге, до *antimonium*.

К середине девятнадцатого века система символических обозначений, предложенная Берцелиусом, была повсеместно распространена; и, в значительной степени лишенная своих дуалистических ассоциаций, эта система все еще остается наиболее удобным методом выражения состава, аналогий и числовых соотношений веществ. В середине прошлого столетия химики-философы, хотя и придерживались, почти без исключения, доктрины

определенных сочетающихся пропорций, никоим образом не были согласны с достаточностью объяснения Дальтоном экспериментальных законов химического сочетания; и гипотеза атомов в дальтоновском смысле не была общепринятой. Для некоторых атомная теория Дальтона, которая предполагала, что пропорция соединения идентична относительному весу атома, была ненужной в качестве объяснения законов соединения. Или, самое большее, это было лишь одно из множества молекулярных состояний, в которых могла существовать материя. Следовательно, у некоторых химиков вошло в привычку проводить различие между *химическими* атомами и *физическими*. Химический атом был идентичен атому Дальтона, но это ни в коем случае не было тем же самым, что физический атом Демокрита или Левкиппа. Точка зрения 1850 года, по сути, не очень отличалась от той, к которой привели недавние экспериментальные исследования. Но вряд ли можно сказать, что сомнения зависели от достоверных экспериментальных данных; они возникли скорее из—за ошибочной интерпретации несовершенного установленного фактов - из-за предполагаемого несоответствия закона Гей-Люссака гипотезам Авогадро и Ампера. Как только факты были ясно осознаны и несоответствия устранены, мы стали меньше слышать о предполагаемом различии между химическим и физическим атомом. Только совсем недавно и в результате совершенно новых направлений исследований это различие было возрождено.

В начале прошлого века Берцелиусом были предприняты попытки классифицировать химические элементы в соответствии с их электрохимическими связями, а Томсоном - в зависимости от того, были ли они “сторонниками” или “не-сторонниками горения”. Вскоре стало ясно, что система Томсона не имеет философской основы, и она быстро вышла из употребления. После открытия изоморфизма Грэмом была предпринята попытка расположить простые тела в соответствии с их естественными отношениями, и даже до 1850 года различные элементы были сгруппированы им примерно так же, как и сейчас.

Эта схема классификации, несколько модифицированная соображениями валентности и иногда корректируемая более точной информацией, касающейся истинных аналогий (например, когда Роско перевел ванадий в азотную группу), широко использовалась практически четверть века — фактически, до тех пор, пока ее не заменили постепенным принятием схемы Менделеева, основанной на периодичности. Однако не может быть никаких сомнений в том, что эта попытка Грэма создать естественную классификацию проложила путь, по которому Ньюлендс и, в конечном счете, Менделеев пришли к разработке нашей нынешней рациональной системы группировки химических элементов.

Числовые соотношения, существующие между эквивалентами и атомными весами элементов некоторых из этих групп, на которые указывали Дюма, Петтенкофер, Одлинг, Гладстон и другие, породили много предположений. Значения градационных различий, конечно, зависели от того, использовались ли эквиваленты или атомные веса; но непосредственный момент заключается в том, что, какой бы базис ни был принят, должны были быть восприняты определенные числовые соотношения. Таким образом, в случае группы галогенов было указано, что отдельные элементы соединены между собой следующим образом:

Фтор.	Хлор.	Бром.	Йод.
19	35,5	80	127

$$a \quad a + d \quad a + 2d + d \quad 2a + 2d + 2d$$

где $a = 19$; $d = 16,5$; $d = 28$.

Таким же образом, и в случае азотной группы:

Азот.	Фосфор.	Мышьяк.	Сурьма.	Висмут.
14	31	75	119	207
a	$a + d$	$a + d + d$	$a + d + 2d$	$a + d + 4d$

где $a = 14$; $d = 17$; $d = 44$.

На основе этих и подобных числовых соотношений было высказано предположение, что точно так же, как последовательные члены группы гомологичных органических радикалов образуются при увеличении содержания CH_2 , так и вещества в нескольких группах элементов могут быть получены путем последовательного добавления некоторой формы вещества, общей для них всех. Это имеет свой аналог, несколько измененный, в современной гипотезе о распаде элементов. Дюма предполагал, что элементы в любой конкретной группе образуются путем последовательного накопления определенных форм материи; Резерфорд и Содди предполагают, что они образуются путем последовательного удаления материи из некоего нестабильного исходного вещества.

Можно сказать, что с 1850 года было установлено существование по меньшей мере двадцати двух новых элементов. Конечно, более или менее предварительно было объявлено гораздо больше, чем это число; но последующее расследование либо не подтвердило их существование, либо определенно опровергло его. Названия, символы и атомные веса двадцати двух элементов расположены в алфавитном порядке следующим образом:

Аргон	B	39.9
Cæsium	B CS	132.8
Диспрозия	DY И	162.5
Европия	EC	152.0
Гадолиний	ГД	157.3
Галлий	Га	69.9
Германий	GE	72.5
Гелия	Он	4.0
Индий	B	114.8
Криптон	KP	83.0
Лютеций	Lu И	174.0
Неодимовый	Лазер ND	144.3
Неон	He	20.0
Празеодима	Пр	140.6

Радий	РА	226.4
Рубидия	РБ	85.4
Самария	Са	150.4
Скандия	СК	44.1
Таллий	Тл	204.0
Тулий	Тум	168.5
Ксенон	Хе	130.7
Иттербия } (Neoytterbium)	Ыб	172.0

Дополнения были в некоторой степени обусловлены усовершенствованием уже используемых процессов анализа, но в особенности применением новых аналитических методов; или, наконец, применением обобщения относительно взаимных связей элементов, которое послужило указанием не только на существование новых и специфических членов семейств уже известных элементов, но и на вероятный способ их возникновения.²

² Вещества, которые, по—видимому, образуются при распаде урана, радия, тория - так называемых радиоактивных элементов, - такие как *ионий*, *актиний*, *полоний*, и различные *эманации*, которые они вызывают, здесь не перечислены. Они рассматриваются в главе III.

Хотя существование элемента *фтор* было предположено еще в 1771 году, когда Шееле впервые признал, что продукт действия купоросного масла на плавиковый шпат содержит неизвестное доселе вещество, только в 1886 году Муассан определенно выделил это вещество электролизом кислого фторида калия в растворе с фтористым водородом. Браунер наблюдал, что при нагревании тетрафторида церия, CeF_4 , и тетрафторида свинца, PbF_4 , выделяется газ с запахом, напоминающим запах хлорноватистой кислоты, который, вероятно, представляет собой свободный фтор. Некоторые разновидности плавикового шпата фиолетового цвета при измельчении в порошок издают специфический запах, который приписывают свободному фтору.

Гор заметил, что безводный фтористый водород не проводит электричество — факт, подтвержденный Муассаном. Однако Муассан обнаружил, что при добавлении фторида калия к жидкости он легко подвергался электролизу с выделением свободного фтора в виде светло-зеленовато-желтого газа с резким, раздражающим запахом, напоминающим запах хлорноватистой кислоты. Плотность его паров соответствует атомному весу 19. При применении холода и давления он может быть сжижен. При еще более низких температурах он может быть заморожен до состояния твердого вещества белого цвета. Фтор характеризуется необычайной химической активностью и даже при обычных температурах соединяется с большим количеством веществ. Сера, фосфор, мышьяк, сурьма, бор, йод и кремний при контакте с ним воспламеняются или раскаляются добела. Он взрывоопасно соединяется с водородом даже в темноте и при самой низкой температуре. Он также соединяется с металлами, иногда с раскалением, и разлагает воду с выделением кислорода.

Применение Бунзеном *спектроскопа* для химического анализа почти сразу привело к его открытию в 1860 году *цезия*, а в 1861 году - *рубидия*. Впервые цезий был обнаружен в минеральной воде Дюркгейма в Пфальце и в минерале петалите по двум голубым линиям, которые он образует в спектре, откуда и произошло его название от латинского *caesii*, используемого для обозначения голубизны ясного неба. Рубидий был обнаружен в лепидолите с помощью ряда линий в разных частях спектра, ранее не наблюдававшихся, две из которых были особенно примечательны во внешней области видимой красной части — отсюда название элемента от латинского *rubidus*, используемого для обозначения самого темного красного цвета. Было обнаружено, что новые металлы имеют наиболее близкие аналогии с калием, с которым они обычно встречаются в природе. Рубидий содержится в ряде лепидолитов, лейците, сподумене, трифилите, слюде и ортоклазе, а также в штассфуртском карналлите; в морской воде и во многих минеральных водах. Он содержится также в золе многих растений, таких как свекла, табак, чай, кофе и т.д. Сомнительно, что это обычный компонент растительной пищи, поскольку попытки ввести его вместо калия потерпели неудачу. Не исключено, что эти элементы остались бы неизвестными, если бы не спектральный анализ. Во всяком случае, один из них — цезий — был упущен Платтнером в 1846 году в ходе анализа минерала *поллуцита*, в котором он встречается в количестве одной трети его веса. После открытия цезия Бунзеном этот минерал был снова проанализирован Пизани, когда было обнаружено, что щелочь, которую Платтнер принял за калий, на самом деле была цезием. Цезий в очень небольшом количестве содержится во многих минеральных водах, в различных минералах и в золе растений.

В 1861 году сэр Уильям Крукс сообщил о существовании нового элемента, который он назвал *таллий*. Он нашел его в селеносодержащем месторождении, полученном на заводе по производству купоросного масла в Гарце. Он характеризовался появлением ярко-зеленой линии в спектрографе — отсюда и его название от *θαλλός*, зеленая или распускающаяся веточка. Это открытие было подтверждено в следующем году Лами. Таллий в своих общих химических отношениях имеет много аналогий с металлами щелочей, хотя в металлическом состоянии он имеет самое близкое сходство со свинцом. Он встречается во многих разновидностях пирита, в некоторых минералах, таких как крукезит, лорандит, цинковая обманка и медный колчедан и т.д., а также в некоторых минеральных водах.

В 1863 году Райх и Рихтер с помощью спектрографа обнаружили присутствие нового элемента в цинковой обманке Фрейберга. Наблюдение за тем, что он дает две индиго-синие линии в спектре искры, побудило их дать ему название *индий*. С тех пор он был обнаружен в многочисленных смесях, в различных цинковых и вольфрамовых рудах, а также во многих железных рудах. Это серебристо-белый, пластичный и ковкий металл, плавящийся при температуре 174 ° и горящий при нагревании фиолетовым пламенем. По химическим характеристикам он родствен алюминию и цинку. Его истинное место в естественной схеме классификации элементов было указано Менделеевым.

В 1875 году Лекок де Буабодран открыл новый элемент в цинковой обманке Пьерфитта в Пиренеях, также с помощью спектрального анализа. В искровом спектре его солей присутствуют две характерные фиолетовые линии, совершенно отличные по положению от тех, которые дает индий. Новому элементу его первооткрыватель дал название *галлий*. Он был обнаружен в очень небольших количествах в других смесях, но по-прежнему является одним из самых редких химических элементов. Это голубовато-белый, твердый и слегка податливый металл, плавящийся при температуре, ненамного превышающей температуру жаркого летнего

дня. Его существование и основные свойства, а также его более важные химические взаимосвязи были предсказаны Менделеевым в 1869 году из соображений, основанных на его периодическом законе. (См. *ставку*.)

В том же году Менделеев также предсказал существование нового элемента, принадлежащего к группе, первым членом которой является бор, который он предварительно назвал *эка-бор*, и описал его основные свойства. Предсказание Менделеева было подтверждено в 1879 году открытием Нильсоном элементаскандий. Скандий встречается в сочетании с иттрием, иттербием и др. Во многих шведских минералах, таких как *эвксенит*, *гадолинит*, *иттротитанит* и др. Сам металл не был выделен, но свойства его соединений близко соответствуют свойствам соответствующих соединений экабора, как и предсказывал Менделеев.

Дальнейшую иллюстрацию ценности принципа периодичности, разработанного Менделеевым, для указания на существование новых элементов можно увидеть в открытии *германия*. В 1885 году Вайсбах открыл новый фрайбергский минерал серебра, которому он дал название *аргиродит*. При анализе, проведенном Винклером, было обнаружено, что он содержит новый элемент в количестве около семи процентов. со свойствами, идентичными предсказанным Менделеевым для недостающего элемента в четвертой группе периодического ряда, состоящего из кремния, олова и свинца, и который он предварительно назвал *эка-кремнием*. *Аргиродит*, по сути, представляет собой двойной сульфид серебра и германия, $2\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$. Германий представляет собой серовато-белый блестящий металл из материала sp.gr. 5.5., плавящийся при температуре около 900 ° и напоминающий кремний и олово по своим общим химическим соотношениям.

Диспрозий, *европий*, *гадолиний*, *лютеций*, *неодим*, *празеодим*, *самарий*, *тулий* и *иттербий* (*неоиттербий*) принадлежат, как и скандий, к группе так называемых редкоземельных металлов. Эти вещества были обнаружены в большом разнообразии минералов, многие из которых чрезвычайно редки. Элементы, наиболее часто встречающиеся в природе, связаны с иттрием, церием, торием и цирконием.

Диспрозий был впервые обнаружен в 1886 году Лекоком де Буабодраном в так называемой эрбиевой земле Мосандера, в которой Клив ранее (1880) объявил о существовании двух других элементов, *гольмия* и *тулия*. Есть некоторые основания полагать, что гольмий Клива идентичен диспрозию. *Иттербий* был открыт Мариньяком в 1878 году в минерале *гадолините*. В 1906 году Ауэр фон Вельсбах объявил, что иттербия Мариньяка представляет собой смесь, что было подтверждено в следующем году Урбеном, который разделил ее на два элемента, которые он назвал *neoytterbium* и *lutecium*. *Европий* был открыт Демарсаем в 1901 году. Все эти земли встречаются в небольших количествах, связанных с иттрием, в *гадолините*, *эвксените*, *самарските*, *ксенотиме*, *церите*, *ортите* и других подобных минералах. Их соединения, или те из них, которые были описаны, напоминают соответствующие соединения иттрия. Их можно узнать по различиям в их спектроскопическом поведении. *Гадолиний* был обнаружен независимо в 1886 году Мариньяком и Лекоком де Буабодраном в тербиевой земле Мосандера.

То, что долгое время было известно как *дидимий* (διδυμος = близнец), было открыто Мосандером в 1841 году. Своим названием он обязан своему тесному химическому родству и почти постоянной ассоциации с *лантаном* — обоими элементами, встречающимися во многих минералах, в частности в *церите*, *алланите* и *монаците*. В 1885 году Ауэр фон Вельсбах

объявил, что дидимий Мосандера на самом деле представляет собой смесь двух элементов, которые могут быть разделены систематической фракционной кристаллизацией двойных нитратов аммония; этим элементам он дал названия *празеодим* (πράσινος, зеленый лук-порей) и *неодим* (νέος, новый). Соли неодима имеют розовый цвет, в то время как соли празеодима - зеленый, и эти элементы дополнительно характеризуются различиями в их спектрах поглощения и искрового излучения. При смешивании вещества дают спектр, который первоначально считался характерным для дидимия.

Самарий был открыт в 1879 году Лекоком де Буабодраном в *самарските*. Его соли желтого цвета и образуют в растворе характерные полосы поглощения.

Не исключено, что многие минералы, из которых получают так называемые редкоземельные элементы, содержат элементы, ранее неизвестные, и возможно, что некоторые вещества, которые сейчас считаются элементами, могут, подобно дидимию, оказаться смесями. Фактически, время от времени объявлялись дополнительные элементы, как, например, *деципий* Делафонтена (1878) и *моний* или *викториум* Крукса (1899), которые Урбен назвал идентичными гадолинию: пока нельзя сказать, что их индивидуальность установлена. Крюсс и Нильсон (1888) заявили, что сам дидимий еще более сложный, чем, по-видимому, указывает работа Ауэра фон Вельсбаха, и содержит не менее восьми элементарных веществ. Однако пока никакого подтверждения этому предположению получено не было.

Химический состав редкоземельных элементов в последние годы значительно расширился благодаря использованию некоторых членов группы в производстве “мантий”, используемых в газовом освещении и состоящих в основном из тория, смешанного примерно с одним процентом из церии. Большие количества *монацита*, *торианита*, *торита*, *церита* и других минералов в настоящее время разрабатываются ради содержания в них тория и церия, и значительные количества остаточных продуктов, состоящих в основном из других представителей семейства, теперь доступны для исследования. Таким образом, можно с достаточной уверенностью сказать, что наши знания об этом разделе неорганической химии в ближайшем будущем значительно расширятся. Действительно, можно сказать, что применение тория для создания газовых оболочек вывело это вещество из категории редких элементов. Как только было обнаружено, что он способен найти полезное применение, были найдены неожиданные источники поставок.

Тот же результат последовал и в других случаях. Одно из наиболее значительных достижений современной химии проявляется в постоянно предпринимаемых усилиях по использованию так называемых редких элементов в полезных целях; и когда они оказываются технически ценными, обычно наблюдается, что вскоре становятся доступными доселе неизвестные источники их поступления. Было обнаружено, что соли церия полезны для окрашивания стекла и фарфора, в качестве протравы при крашении, в фотографии и медицине. Цирконий использовался в лампах накаливания электрического освещения, а таллий использовался в производстве оптического стекла с высоким коэффициентом преломления. Титан, молибден и ванадий используются в производстве стали с высокой прочностью на растяжение. Тантал и вольфрам используются в конструкции нитей накаливания в электрическом освещении. Действительно, было обнаружено, что тантал встречается в значительных количествах и распространен более широко, чем предполагалось до сих пор. Сплавы вольфрама и алюминия используются в автомобилестроении, а сплавы вольфрама, алюминия и меди - в производстве лопастей

пропеллеров. Вольфрамовая сталь используется в бронеплитах и для придания жесткости рессорам автомобилей, в производстве фортепианной проволоки и для увеличения стойкости магнитов. Даже более редкие металлы платиновой группы находят множество важных применений. Осмий-иридий используется для подшипников компасов, для наконечников золотых ручек и в конструкции стандартных гирь. Осмий и рутений входят в состав нитей накаливания для электрического освещения. Необычайное влияние света на электропроводность селена использовалось при передаче фотографий по телеграфным и телефонным проводам, а также для измерения интенсивности рентгеновских лучей в клинической работе.

ГЛАВА III

Неактивные элементы: радий и радиоактивность

Аргон, гелий, криптон, неон и ксенон принадлежат к группе так называемых неактивных элементов и составляют то, что известно как редкие газы атмосферы. Существование этих тел имеет большую теоретическую ценность, и немногие открытия последнего времени вызвали больший интерес и любознательность. Двадцать лет назад обычно предполагалось, что практически все, что должно было быть известно о составе атмосферного воздуха, было установлено. Пристли и Кавендиш признали, что он в основном состоит из кислорода и азота, а Кавендиш определенно заявил, что эти газы присутствуют практически в постоянной пропорции, независимо от времени года, климата или местности. Тенар, Соссюр и другие определили пределы изменения количества углекислого газа. Бунзен и Реньо установили, что количества кислорода и азота подвержены незначительным изменениям, степень которых можно было легко определить с помощью точных эвдиометрических процессов, которые они разработали. Наконец, было неопровержимо доказано, что газы атмосферы просто механически смешиваются и могут быть разделены различными физическими методами. Фактически, ни по одному отдельному предмету нельзя было бы с большей уверенностью предположить, что, по-видимому, достигнута окончательность познания.

В 1892 году в ходе серии определений плотности обычных газов лорд Рэлей обнаружил, что плотность азота, полученного из воздуха, была немного больше плотности этого газа, полученного при разложении аммиака и азотной кислоты, разница в весе составляла примерно 1 часть на 200 — количество, намного большее, чем можно было бы объяснить ошибками взвешивания. Для объяснения этого расхождения были выдвинуты различные предположения, но при проверке оказалось, что они не соответствуют фактам. Нагревая атмосферный азот с металлическим магнием, в результате чего большая часть газа поглощается с образованием нитрида, сэр Уильям Рамзи обнаружил, что плотность остаточного газа еще больше увеличилась, что сделало вероятным, что относительно высокая плотность атмосферного азота по сравнению с плотностью, полученной из аммиака, и, как обнаружил лорд Рэлей, также из других источников, была обусловлена присутствием в воздухе газообразного вещества значительно большей плотности, чем азот или кислород. Лорд Рэлей также подвергал атмосферный азот, смешанный с кислородом, электрическому разряду над раствором

каустической соды способом, аналогичным тому, который уже использовал Кавендиш, и обнаружил также, что плотность остаточного газа значительно увеличилась. На Оксфордском собрании Британской ассоциации в августе 1894 года два исследователя смогли объявить, что расхождение на самом деле было вызвано присутствием неизвестного до сих пор газообразного компонента атмосферного воздуха, значительно более растворимого в воде, чем азот, и которому из-за его химической инертности было дано название *аргон* (ἄργον, холостой). С помощью специального устройства, изобретенного лордом Рэлеем, в котором смесь воздуха и кислорода подается на электрическое пламя, создаваемое мощным, быстро меняющимся током, из воздуха было выделено значительное количество аргона. Также было обнаружено, что при использовании металлического кальция или смеси магния и извести атмосферный азот поглощается при более низкой температуре и быстрее, чем при использовании только магния.

Было обнаружено присутствие аргона в газах источников и минеральных вод, особенно в газах Бата, Котеретса, Вильдбада и Харрогита. Он также был обнаружен в метеорите, в газе, закупоренном каменной солью, и в минералах *малаконе*, *уранините*, *броггерите* и др. По-видимому, его не содержат вещества животного или растительного происхождения. Он присутствует в атмосферном воздухе примерно в количестве одного процента по объему. Это бесцветный газ с атомным весом 39,9: один его литр при стандартной температуре и давлении весит 1,7815 грамма. Эксперименты, проведенные по методу Кундта и Варбурга — т.е. путем определения соотношения удельных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме по скорости звука в газе — доказывают, что аргон, как и газообразная ртуть, одноатомный. Это само по себе указывает на то, что аргон является элементом, поскольку одноатомное соединение представляет собой противоречие в терминах. Расчеты на основе экспериментальных данных предполагают, что аргон подчиняется законам Бойля и Дальтона, что и было установлено в ходе испытаний. При применении холода и давления аргон может быть сжижен. Жидкость кипит при температуре -186°C . и замерзает при -187°C . Спектр газа чрезвычайно сложный, состоящий из огромного количества линий, простирающихся по всей видимой части и далеко заходящих в ярко-красный и ультрафиолетовый цвета. Цвет света, испускаемого при зажигании газа, меняется с повышением температуры от ярко-красного до ярко-синего - в зависимости от интенсивности разряда. Все попытки заставить аргон вступать в соединение с другими веществами потерпели неудачу. Методы его приготовления показывают, что он не соединяется с кислородом, хотя Троост и Уввар утверждают, что он соединяется с парами магния. Он не образует соединений с водородом, хлором, фосфором, серой, натрием, теллуром и т.д. Даже фтор, вероятно, наиболее активный из химических элементов, не проявляет тенденции к соединению с ним.

В 1888 году доктор Хиллебранд из Геологической службы США, исследуя форму уранинита, известную как *клевит*, названный так в честь покойного профессора Клива, обнаружил, что при обработке разбавленной серной кислотой выделяется значительное количество газа, который, как предполагалось, состоит только из азота, поскольку он дает спектроскопические реакции этого элемента. Чтобы проверить, содержит ли этот газ аргон, Рамзи в 1895 году дополнительно исследовал его спектроскопически. После искрообразования кислородом в присутствии раствора каустической соды уже описанным способом никаких признаков наличия аргона обнаружено не было. Основной характеристикой его спектра была ярко-желтая линия, известная как D_3 , не совпадающая с линией, выделяемой натрием, но идентичная по положению линии, обнаруженной в хромосфере во время солнечного затмения 1868 года, которая, по результатам исследования Франкланда и Локьера, не могла быть приписана ни

одному известному элементу. Для этого предполагаемого нового элемента было предложено название *гелий*, от $\eta\lambda\lambda\iota\omicron\varsigma$, солнце,. Это был первый случай, когда было обнаружено, что элемент, первоначально наблюдавшийся только на солнце, встречается и на земле. Присутствие нового элемента в газе из клевита было впоследствии подтверждено Ланглетом, работавшим в лаборатории Клива.



Сэр Уильям Рамзи.

Гелий - одноатомный газ с атомным весом 4. Он менее растворим в воде, чем аргон. Подобно аргону, он не проявляет тенденции вступать в химическое соединение с каким-либо другим веществом. Он был обнаружен во многих минералах, особенно в тех, которые содержат уран и так называемые редкоземельные металлы. Он также встречается среди газов, выходящих из некоторых минеральных источников, таких как источники в Бате и в Котерете в Пиренеях, а также в Адано близ Падуи. Спектр гелия содержит, в дополнение к характерной желтой линии, по которой его присутствие было распознано не только в солнечной хромосфере, но и в некоторых неподвижных звездах, две линии красного цвета и линии зеленого, синего и фиолетового цветов. Характер света, излучаемого искровым разрядом, изменяется в зависимости от интенсивности разряда аналогично характеру света, излучаемого аргонном. Колли показал, что его спектр изменяется в присутствии паров ртути. Это наименее преломляющий из всех газов. Гелий был сжижен Каммерлингом Оннесом в 1908 году. Он образует бесцветную жидкость массой 0,154 г, кипящую при -268,5; то есть на 4 °.5 выше абсолютного нуля температуры. Его критическая температура составляет около 5°C по абсолютной шкале, а критическое давление превышает 2½ атмосферы.

Методы, используемые в настоящее время для получения жидкого воздуха, упомянутые в следующей главе, позволяют легко получать большие количества этого вещества; и именно при спектроскопическом исследовании остатков, оставшихся после испарения некоторого количества жидкого воздуха, Рамзи и Трэверс в 1898 году обнаружили существование двух новых одноатомных газообразных составляющих воздуха, которые они назвали соответственно *криптоном* (κρυπτός, скрытый) и *неоном* (νέος, новый), первый тяжелее, а второй легче аргона. Путем фракционной перегонки одновременно добытого аргона был получен газ, который в спектроскопе показал характерные линии гелия, ранее обнаруженные в атмосферном аргоне Кайзером и Фридлиндером, вместе со сложным спектром, состоящим из ряда линий красного, оранжевого и желтого цветов, обусловленных новым элементом неоном. При охлаждении этой смеси до -252° с помощью жидкого водорода неон затвердевал, в то время как гелий оставался газообразным и, таким образом, мог быть отделен.

Криптон был получен из остатков, оставшихся при испарении большого количества жидкого воздуха. К криптому был примешан третий газообразный компонент воздуха, которому было дано название *ксенон* (ξενος, незнакомец). Было обнаружено, что температура кипения криптона при атмосферном давлении составляет -152 °, а его температура плавления -169°; температура кипения ксенона составляла -109 °, а его температура плавления -140°. Их критические температуры составляли соответственно -62 °.5 и +14 °.7. Следовательно, ксенон мог быть сжижен под давлением, очень немного ниже средней температуры воздуха. Неон кипит при -243 ° и замерзает при -253 °. Они образуют бесцветные жидкости, замерзающие до твердых частиц, похожих на лед. Все они, за исключением аргона, который присутствует в количестве примерно 1 части в 107 частях воздуха, содержатся в атмосфере в чрезвычайно малых количествах, примерно в следующих пропорциях:

Гелий	1	часть в	245 300	объемных частях.
Неон	1	” ”	80 800	” ”
Криптон	1	” ”	20 миллионов	” ”
Ксенон	1	” ”	170 ”	” ”

С тех пор многие тонны сжиженного воздуха были систематически разделены на фракции, но никакого другого газа, кроме вышеперечисленных, получено не было.

Юлиус Томсен из Копенгагена в опубликованной в 1895 году статье, озаглавленной *О вероятности существования группы неактивных элементов*, указал в связи с Законом периодичности Менделеева (см. *ante*), что в периодических функциях изменение от отрицательного значения к положительному или обратное может произойти только путем прохождения через ноль или бесконечность; в первом случае изменение постепенное, а во втором - внезапное. Первый случай соответствует постепенному изменению электрического характера с увеличением атомного веса в отдельных рядах периодической системы, а второй случай соответствует переходу от одного ряда к следующему. Следовательно, представляется, что переход от одного ряда к следующему в периодической системе должен происходить через элемент, который электрически индифферентен. Валентность такого элемента была бы равна нулю, и, следовательно, в этом отношении он также представлял бы собой переходную стадию при переходе от одновалентных электроотрицательных элементов седьмой группы к одновалентным электроположительным элементам первой группы. Это указывает на возможное существование группы неактивных элементов с атомными весами 4, 20, 36, 84, 132— числа, довольно точно соответствующие атомным весам соответственно гелия, неона, аргона, криптона и ксенона.

* * * * *

Ни одно открытие последних лет не вызвало более широкого интереса, чем открытие радиоактивных элементов.

В 1896 году Анри Беккерель обнаружил, что соли урана испускают невидимое излучение, которое способно воздействовать на фотопластинку, даже если не подвергается непосредственному воздействию, точно так же, как рентгеновские лучи. С тех пор было показано, что ряд веществ обладают подобным свойством. Говорят, что такие вещества радиоактивны. Излучаемое ими излучение неоднородно по своему характеру. Было обнаружено, что оно бывает трех различных типов, известных соответственно как α , β и γ излучения. α -лучи состоят из положительно наэлектризованных частиц, движущихся со скоростью, равной примерно одной пятнадцатой световой. Эти лучи обладают небольшой проникающей способностью и способны отклоняться магнитом.

β -лучи состоят из отрицательно наэлектризованных частиц массой не более одной тысячной массы атома водорода, и они движутся со скоростью, приближающейся к скорости света. β -лучи обладают большей проникающей способностью, чем α -лучи, и даже легче отклоняются магнитом.

γ -лучи аналогичны, если не идентичны, рентгеновским или рентгеновским лучам; они движутся со скоростью света, обладают высокой проникающей способностью, но не подвержены воздействию магнита. Все три формы излучения делают газы электропроводными, возбуждают люминесценцию в определенных веществах, изменяют цвет стекла, превращают кислород в озон и желтый фосфор в красный фосфор и воздействуют на фотопластинки.

Согласно теории дезинтеграции Резерфорда и Содди, радиоактивные элементы представляют собой формы материи, претерпевающие изменения, приводящие к образованию новых форм, обладающих химическими и физическими свойствами, отличными от свойств исходного

вещества, причем эти изменения сопровождаются выделением ощутимого тепла или каким-либо другим проявлением энергии, обусловленным процессом трансформации изменяющихся атомов. Установлено, что скорость изменения различна для каждого радиоактивного элемента, но постоянна для одного и того же элемента независимо от его конкретной формы сочетания. Относительная радиоактивность различных химических комбинаций данного радиоактивного элемента прямо пропорциональна количеству элемента, содержащегося в них. Процесс дезинтеграции может проходить через ряд промежуточных продуктов до получения стабильной формы. Предполагается, что уран, в котором впервые было обнаружено явление радиоактивности, дает начало не менее чем семнадцати различным формам материи, включая *радий*, *актиний* и *полоний*. Предполагается, что торий, еще один радиоактивный элемент, распадается на восемь различных форм материи. Уран распадается крайне медленно; подсчитано, что за год преобразуется не более однойдесятиллиардной части урана. Первый продукт распада называется ураном *x*. Если некоторое количество обезвоженного нитрата урана обработать обычным эфиром, получается небольшой остаток, который, как обнаружено, содержит уран *x*. Он испускает β -и γ -лучи и относительно быстро превращается в другие вещества. Обычный уран, освобожденный от урана *x*, испускает только α -лучи. Соли урана могут быть освобождены от урана *x* путем повторной кристаллизации, при этом уран *x* остается в маточных растворах.



Marie Curie (*née* Skłodowska).

О существовании радия впервые стало известно **мадам Кюри. Кюри** в 1898 году. При исследовании некоторых урановых минералов и урановых продуктов мадам Дж. Кюри заметила, что их радиоактивность, по-видимому, выше, чем та, которая соответствует количеству содержащегося в них урана, и это привело ее к предположению, что это может быть связано с

присутствием какого-то компонента, более сильно радиоактивного, чем уран. Это предположение оказалось вполне обоснованным, и в конце концов ей удалось выделить новый элемент, названный *радием*, образуя соединения с характеристиками и соотношениями, сходными с характеристиками бария. Самый богатый из известных в настоящее время источников радия состоит из определенных остатков, залегающих в Иоакимстале, в Богемии, оставшихся после извлечения урана из смоляной обманки, в которой радий содержится в количестве 0,2 грамма на тонну. Эти остатки представляют собой в основном сульфаты свинца и кальция, смешанные с большим разнообразием других металлических соединений. Для получения радия смесь нагревают с концентрированным раствором каустической соды, остаток промывают водой и обрабатывают соляной кислотой, которая растворяет большую часть материала. Почти весь радий остается в нерастворимой части. После промывки водой его кипятят с раствором карбоната натрия, чтобы превратить щелочноземельные соединения в карбонаты. Они превращаются в хлориды или бромиды, из которых путем повторной кристаллизации получают хлорид или бромид бария, содержащий большую часть радия в виде галогенидной соли. Соли радия и бария затем разделяют путем фракционной кристаллизации, причем соли радия несколько менее растворимы в воде и спирте, а также в растворах, содержащих галогеновую кислоту, чем соль бария.

Чистый хлорид радия (RaCl_2) представляет собой белую кристаллическую соль, напоминающую хлорид бария, с которым она, по-видимому, изоморфна. Радий, как и барий, образует нерастворимые карбонат и сульфат, но растворимые нитрат и бромид. Бромид гораздо менее стабилен, чем хлорид; при отстаивании он выделяет бром и становится основным. Радий пока что получен в таких малых количествах, что получено очень мало его соединений.

Лучи солей радия обжигают кожу и, как оказалось, полезны при лечении язв у грызунов; по-видимому, они воздействуют на протеиды, уничтожают бактерии, отбеливают хлорофилл и влияют на всхожесть семян. Чистая и свежеприготовленная соль радия, по-видимому, испускает только α -лучи, но вскоре она образует продукты распада, а затем испускает, кроме того, β -и γ -лучи.

В процессе распада соли выделяют тепло, соответствующее примерно 75 граммам калорий в час на каждый грамм присутствующего радия; таким образом, их температура равномерно выше, чем температура окружающей среды. Одним из продуктов изменения, вероятно, связанного с испусканием α -лучей, является газообразный гелий.

Радий имеет атомный вес 226,5. Он рассматривается как продукт распада урана, атомный вес которого равен 238,5. Считается, что он образовался из промежуточного продукта, известного как *ионий*, радиоактивный элемент, обнаруженный Болтвудом в минерале *карнолите*.

Предполагается, что атомный вес иония составляет около 230. Предполагается, что сам радий образует по меньшей мере восемь продуктов распада, первым из которых является так называемая *эманация*, открытая Дорном в 1900 году, неактивный газ с атомным весом около 180, дающий яркий линейчатый спектр, разлагающийся на гелий, выделяющий кислород и водород из воды и способный конденсироваться до жидкого состояния и затвердевать при низкой температуре. Рамзи и Грей определили его физические константы. Жидкость фосфоресцирует и приобретает цвет, зависящий от природы стекла сосуда, в котором она находится. Твердое вещество также фосфоресцирует, цвет меняется в зависимости от температуры. Оно испускает только α -лучи и при распаде, подобно радю, выделяет тепло. Его

положение в Периодической таблице, вероятно, выше, чем у ксенона. Другие продукты известны как *радиосвинец* и *полоний*. Последнее вещество было идентифицировано М. и мадам Кюри в 1898 году и стало первым из обнаруженных сильнорадиоактивных веществ. Кюри в 1898 году. В периодической системе он, по-видимому, следует за висмутом и входит в группу VI., с возможным атомным весом 210. Его спектроскопические характеристики недавно были исследованы мадам Дж. Кюри и Дебьерн, которые показали, что при его распаде выделяется гелий.

Скорость распада радия относительно низкая; было подсчитано, что время, необходимое для того, чтобы половина любого данного количества радия полностью превратилась в другие продукты, составляет около 2000 лет. Резерфорд подсчитал, что за 26 000 лет килограмм радия сократится до одного миллиграмма активного вещества, а остаток перейдет в продукты распада.

В 1899 году Дебьерн объявил о существовании другого радиоактивного элемента, содержащегося в минералах урана, который он назвал *актинием*. Вероятно, это продукт распада урана и идентичен *эмануму* Гизеля. Он встречается в сочетании с редкоземельными элементами, которые могут быть отделены от остатков смоляной обманки, и в конечном итоге обнаруживается в солях лантана. Ничего не известно о его атомном весе или химических связях. Он претерпевает изменения и образует, по-видимому, газообразное излучение, которое быстро распадается и может конденсироваться в жидкость при низкой температуре. Четыре других последовательных продукта были идентифицированы по характеру испускаемого ими излучения, константам их разложения и времени, необходимому для того, чтобы половина любого данного количества распалась на другие формы материи.

Тория было показано, содержащие радиоактивный элемент, мадам. Склодовская и Шмидт, самостоятельно, в 1898 году. Является ли торий активным сам по себе, сомнительно. Скорость распада *радио-тория*, вероятно, выше, чем у урана. Он также, по-видимому, образует газообразное излучение, которое может конденсироваться при температуре жидкого воздуха и, по-видимому, представляет собой высокомолекулярный инертный газ с характеристиками семейства аргона.

Был обнаружен тип излучения, испускаемого несколькими продуктами, и рассчитаны их постоянные изменения и периоды полураспада; но в настоящее время мало или вообще ничего не известно об их атомных весах, спектроскопических или химических характеристиках.

ГЛАВА IV

АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ: АТОМНЫЕ ВЕСА И ЭКВИВАЛЕНТЫ

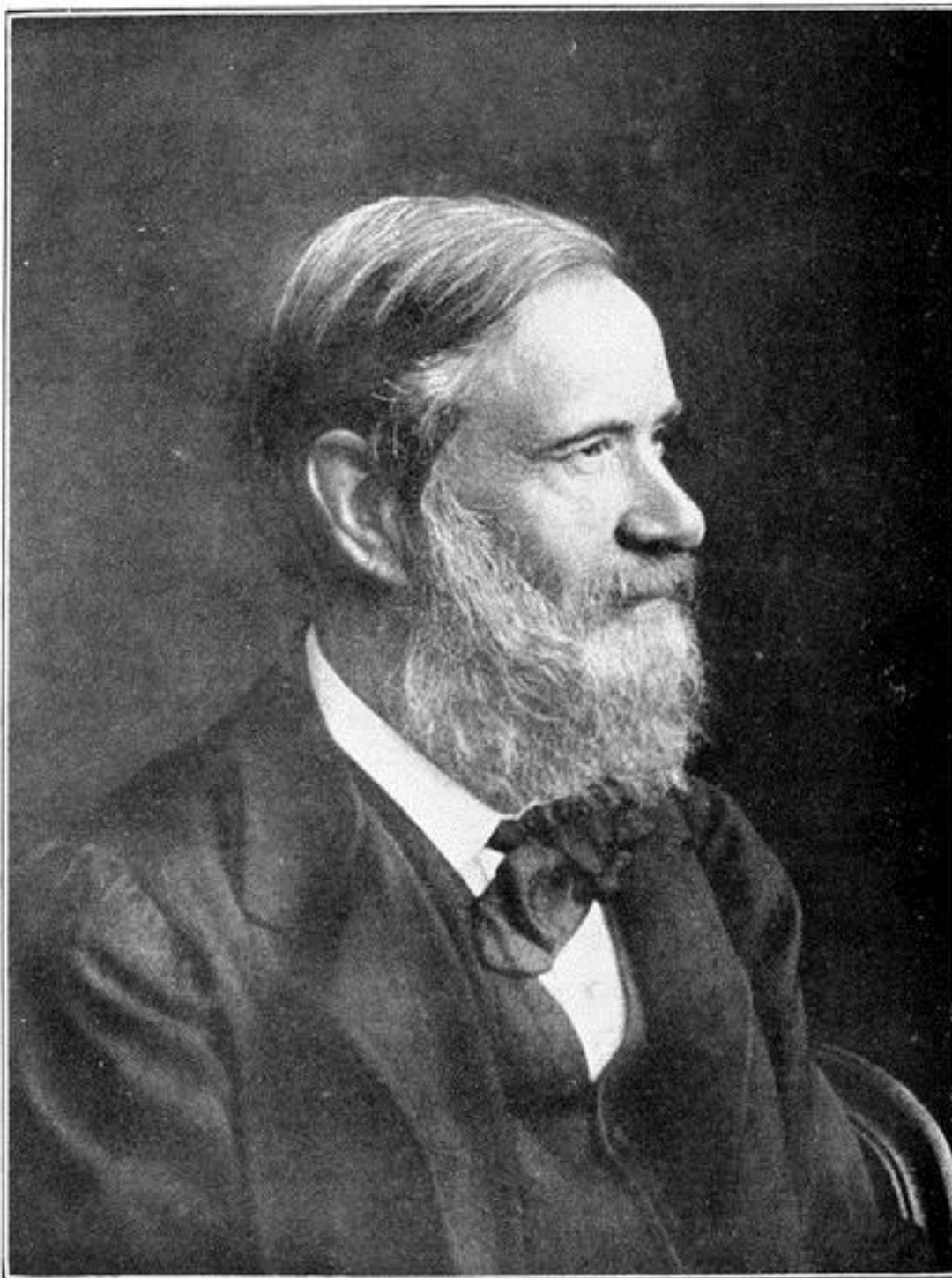
Уже указывалось, что открытие Гей-Люссака и независимо от него Дальтона о том, что газы соединяются в простых пропорциях по объему и что объем газообразного продукта, измеренный при сопоставимых условиях температуры и давления, находится в простой зависимости от объемов составляющих, казалось большинству современников Дальтона, но не

самому Дальтону, убедительным доказательством правильности его объяснения сущностной природы химического соединения. Из фактов казалось очевидным, что должна существовать какая-то простая связь между плотностями, или удельными весами, элементарных газов и их атомными весами. Однако, когда принцип, лежащий в основе закона Гей—Люссака, был расширен, чтобы включить газы в целом — как простые, так и составные, - возникли трудности, которые были удовлетворительно устранены только во второй половине девятнадцатого века. Первая рациональная попытка объяснить факты, наблюдаемые Дальтоном и Гей-Люссаком, касающиеся объемных соотношений газов, была предпринята в 1813 году Амедео Авогадро исходя из предположения, что данный объем всех газов — простых или сложных — содержит одинаковое количество целых молекул; следовательно, относительные веса этих объемов представляют собой относительные веса молекул. Согласно Авогадро, в случае простых газов целостные молекулы состоят из определенного количества элементарных молекул *одного и того же вида*, тогда как целостные молекулы сложных газов и паров состоят из элементарных молекул *разных видов*. *Элементарная молекула* Авогадро теперь называется *атомом*; его *целостную молекулу* мы называем просто *молекулой*. Аналогичные концепции были независимо опубликованы Ампером в 1814 году. Из доктрины Авогадро и Ампера следует, что, поскольку количество целостных молекул одинаково в равных объемах всех газов, эти молекулы должны быть равноудалены друг от друга, причем их взаимные расстояния зависят от давления и температуры. Это сразу же служит объяснением законов Бойля и Дальтона, согласно которым газы, независимо от их химической природы, ведут себя одинаково в отношении изменения объема при сжатии под действием давления или расширении под действием тепла.

Истинное значение гипотез Авогадро и Ампера долгое время оставалось затемненным, во-первых, из-за их несовершенной оценки великими лидерами химической мысли первой половины девятнадцатого века — Берцелиусом, Гей-Люссаком, Волластоном и Гмелином — и, во-вторых, из-за почти повсеместной практики определения атомных весов из чисто химических соображений эквивалентности. В то же время следует признать, что признание ценности этих гипотез было еще более затруднено кажущимися аномалиями, возникшими в результате более расширенных знаний о плотностях паров элементов и соединений. Таким образом, плотности паров ртути, серы, фосфора и мышьяка, установленные Дюма и Мичерлихом, явно не соответствовали химическим аналогиям и закону Дюлонга и Пти. Точно так же, по-видимому, плотности паров нашатырного спирта, пентахлорида фосфора, серной кислоты, каломели и других веществ, которые можно было бы упомянуть, не соответствовали значениям, требуемым другими хорошо установленными фактами.

К середине девятнадцатого века гипотеза Авогадро была практически забыта, а закон объемов проигнорирован. Атомные веса элементов и система обозначений, повсеместно используемая в Англии и Германии, были полностью основаны на эквивалентах. Созданные таким образом аномалии были четко указаны Герхардтом, а впоследствии Лораном, который показал, как последовательного и гармоничного объяснения фактов можно достичь, рассматривая в качестве истинных эквивалентов равные объемы — например, пара, аммиака, хлористого водорода, двуокиси углерода, болотного газа и т.д.; другими словами, предполагая, что равное количество молекул этих различных веществ содержится в равных объемах газов, как утверждали Авогадро и Ампер. Простота и согласованность нового обозначения постепенно завоевали к нему расположение химиков. Этому сцеплению способствовали достопамятные исследования Уильямсона по этерификации, Герхардта по ангидридам и работа Франкланда по радикалам; и оно достигло своего логического завершения, когда **Канниццаро** — на основе

гипотезы Авогадро — обсудил в 1858 году истинные атомные веса металлических элементов в отличие от их эквивалентных значений. В некоторых своих аспектах новая таблица атомных весов, составленная Канниццаро, напоминала таблицу, первоначально предложенную Берцелиусом; но цифры, принятые шведским химиком, не были основаны на единообразной или рациональной основе и часто были непоследовательными.



Stanislao Cannizzaro.

Наши нынешние таблицы атомного веса приводят, таким образом, значения для нескольких элементов в соответствии с доктриной Авогадро и Ампера, с законом Дюлонга и Пти и с фактами изоморфизма. Эти значения, по сути, соответствуют всем критериям, которые служат для определения атомных весов элементов. В результате наша нынешняя система обозначений, которая, конечно же, основана на этих атомных весах, присваивает соединениям формулы, которые указывают их истинные относительные молекулярные массы и упрощают точное выражение их соотношений и химических превращений. Было показано, что один за другим случаи аномальной плотности пара, которые были столь многими камнями преткновения на пути к всеобщему признанию системы, основанной на законе объемов газов, не только не противоречат ему, но на самом деле имеют так много подтверждающих доказательств. Таким образом, в случае хлорида аммония, наблюдаемая плотность паров которого, как было обнаружено, составляет практически половину его расчетного значения, было доказано, что пары этой соли при нагревании до температуры, при которой проводились наблюдения, в основном распадаются на молекулы аммиака и хлористого водорода, которые вместе занимают вдвое больше места, чем молекула хлорида аммония. Пары пентахлорида фосфора при достаточном нагревании аналогичным образом более или менее разлагаются на трихлорид фосфора и хлор.

Более того, путем более точного изучения воздействия тепла на пары хлорида аммония и пентахлорида фосфора было обнаружено, что в определенных узких пределах температуры эти вещества действительно могут существовать как таковые в газообразном состоянии и что плотность их паров действительно соответствует плотности, требуемой теорией. Более того, пентафторид фосфора, аналог пентахлорида, является газообразным при обычных температурах и имеет нормальную плотность. Его можно нагреть до высокой температуры без каких-либо признаков разложения.

Ограниченность пространства не позволит дать более полное объяснение очевидных аномалий, о которых уже говорилось. Каждая из них, в свою очередь, подверглась экспериментальному анализу и получила удовлетворительное объяснение. В настоящее время не известно ни одного действительного исключения из универсальной применимости этого принципа.

В настоящее время химическая история вещества, будь то элементарного или сложного, если оно способно к испарению, не является полной до тех пор, пока не будет известна плотность его паров, поскольку знание этой константы дает наиболее надежные средства установления относительного веса его молекулы. Соответственно, многие химики пытались упростить и сделать более удобными способы определения плотности паров. Благодаря усилиям Гофмана и Виктора Мейера процессы, связанные с именами Дюма, Гей-Люссака, Девиля и Трооста, которые в прошлом снабжали нас ценной информацией, теперь уступили место сравнительно простым и быстрым методам, которые, хотя и не обязательно более точным, предоставляют требуемую информацию с меньшими затратами времени и хлопот; иными словами, они служат для указания того, какая из двух или более предполагаемых молекулярных масс является правильной, и таким образом позволяют нам установить молекулярную формулу вещества. Химическая формула вещества - это сжатое выражение ряда фактов, связанных с его историей. Таким образом, выражение H_2O — химическая формула воды - указывает на то, что вещество состоит из водорода и кислорода в пропорции, используя круглые числа, из 2 весовых частей водорода и 16 весовых частей кислорода; или, другими словами, из 2 атомов водорода, каждый

весом 1, и 1 атома кислорода весом 16. Кроме того, формула подразумевает тот факт, что при соединении газов 2 объема водорода соединяются с 1 объемом кислорода с образованием 2 объемов водяного пара. Точно так же формула HCl , представляющая хлористый водород, означает, что вещество представляет собой соединение 1 атома водорода весом 1, соединенного с 1 атомом хлора весом 35,5; это также обозначает тот факт, что в акте соединения 1 объем водорода соединяется с 1 объемом хлора с образованием 2 объемов хлористого водорода. Наконец, формула NH_3 означает, что молекула аммиака состоит из 1 атома азота весом 14 и 3 атомов водорода, каждый весом 1; это также указывает на то, что при разложении газообразного аммиака на составляющие, как это может быть при достаточном нагревании, 2 объема газообразного аммиака увеличиваются до 4 объемов смеси, состоящей из 1 объема азота и 3 объемов водорода.

Короче говоря, все формулы представляют собой то, что называется *двухтомными формулами*; то есть относительные молекулярные массы веществ занимают тот же объем, что и две относительные весовые части водорода. Следовательно, плотности их паров, обозначаемые водородом как единица, равны соответственно половине их молекулярных масс. Водяной пар в 9 раз, хлористый водород в 18,25 раза и аммиак в 8,5 раз тяжелее водорода, если измерять при идентичных условиях температуры и давления. Количества, выраженные формулой H_2 , H_2O , HCl , NH_3 , занимают один и тот же объем. Это в равной степени верно и для величин, выражаемых через O_2 , N_2 , Cl_2 и т.д. Эти выражения означают, что молекулы элементов водорода, кислорода, азота и хлора состоят каждая из 2 атомов соответствующих веществ: молекула воды состоит из 3 атомов — 2 водорода и 1 кислорода; молекула хлористого водорода состоит из 2 атомов — 1 водорода и 1 хлора; тогда как молекула аммиака содержит 4 атома — 1 атом азота и 3 атома водорода.

Некоторые элементарные тела, как уже говорилось, способны существовать в различных аллотропных состояниях. Таким образом, существует модификация кислорода, известная как *озон*. Давно известно, что это вещество образуется из воздуха под воздействием электрического разряда. Это было предметом изучения Шенбейна еще в 1839 году; но то, что это была конденсированная форма кислорода — а не перекись водорода, как одно время предполагалось, впервые было установлено Эндрюсом и Тейтом. Степень его конденсации была определенно установлена Сорэ путем наблюдения за скоростью его диффузии, из чего, на основе закона Грэма, можно было сделать вывод о его плотности. Было обнаружено, что оно в $1\frac{1}{2}$ раза больше, чем у обычного кислорода. Следовательно, если молекула кислорода состоит из 2 атомов, то молекула озона состоит из 3 атомов. Следовательно, химическим символом озона является O_3 .

Было обнаружено также, что молекула серы в состоянии раствора содержит восемь атомов. Эта сложная молекула в газообразном состоянии постепенно распадается по мере повышения температуры и при температуре выше 850° содержит, как и ее аналог кислород, всего два атома. Обнаружено, что каждая молекула фосфора и мышьяка в газообразном состоянии состоит из четырех атомов. С другой стороны, молекулы ртути, цинка и кадмия состоят только из одного атома. Как будет показано позже, Кундт и Варбург установили в 1875 году тот факт, что пары ртути являются одноатомным газом, определив скорость, с которой через них распространяется звук. Точно так же было показано, что гелий, аргон и их родственные соединения также, как уже говорилось, являются одноатомными газами.

Применимость закона Дюлонга и Пти к определению атомных весов часто демонстрировалась на примерах в течение последних шестидесяти лет; и с его помощью был исправлен ряд этих констант — *например*, для таллия, урана, глюцина, индия и т.д. Аномалии, представленные в случаях элементов с низким атомным весом — *например*, углерода, бора, кремния — были дополнительно исследованы; и Вебером и независимо Дьюаром было показано, что в случае этих веществ удельная теплоемкость быстро увеличивается с повышением температуры и приближается при высоких температурах к значению, требуемому законом Дюлонга и Пти.

В последние годы в распоряжение химиков были предоставлены другие методы определения молекулярных масс. Эти методы особенно ценны в случае тел, которые не могут улетучиваться. Они зависят от влияния вещества (1) на температуру замирзания и (2) на температуру кипения растворителя. Давно известно, что вещество в растворе влияет на температуру замирзания растворителя и в подавляющем большинстве случаев снижает ее. Сэр Чарльз Благден еще в 1788 году показал, что в водных растворах неорганических солей углубление пропорционально количеству растворенных веществ. Впоследствии Коппет обнаружил, что в ряде растворов сходных солей, где они присутствовали в соотношении их молекулярных масс, растворы замирали практически при одинаковой температуре: молекулярные понижения точек замирзания различаются от группы к группе, но почти одинаковы в группах сходных соединений. Далее Рауль заметил, что, когда определенные количества одного и того же вещества последовательно растворяются в растворителе, на который оно не оказывает химического действия, происходит постепенное понижение точки затвердевания раствора, и это понижение пропорционально весу вещества, растворенного при постоянном весе растворителя. В случае большого количества растворителей понижения температуры замирзания, рассчитанные для количеств, пропорциональных молекулярным массам растворенного вещества, были почти постоянными. Рауль указал, что эти соотношения между молекулярными массами и снижением температуры замирзания могут быть использованы для определения молекулярной массы растворимого вещества. Молекулярная масса m определяется из выражения $m = K/A$, где A - частное, полученное путем деления наблюдаемого снижения температуры замирзания растворителя на процентное содержание раствора, а K (молекулярное снижение) является постоянной величиной, зависящей от растворителя. Так, в случае оксида фосфора было обнаружено, что добавление 0,6760 грамма к 20,698 граммам бензола, в котором оксид растворим без изменений, снизило температуру замирзания на 3,16 процента. раствор бензола при 0°.68. Поскольку значение K для бензола равно 49, мы имеем $(3.16 \times 49)/0.68 = 227$, что указывает на то, что P_4O_6 является истинной молекулярной формулой оксида фосфора. Этот результат подтверждается наблюдениями за плотностью пара.

Результатом добавления вещества к растворителю является уменьшение давления паров жидкости. Следовательно, поскольку точка кипения жидкости - это температура, при которой давление пара равно атмосферному давлению, результатом добавления растворимого вещества является повышение точки кипения, поскольку требуется более высокая температура для того, чтобы давление пара сравнялось с давлением атмосферы. Доказано, что равные объемы растворов в одном и том же растворителе с одинаковой температурой кипения содержат равное количество молекул растворенного вещества.

Уравнение для молекулярного приращения температуры кипения растворителя составляет $d = 0,02T^2/vm$, в котором d - приращение температуры кипения, вызванное растворением одного грамма молекулы вещества в 100 граммах растворителя, T - *абсолютная* температура кипения

растворителя, а w - теплота испарения растворителя для одного грамма. Следовательно, повышение температуры кипения молекул не зависит от природы растворенного вещества.

Молекулярная масса вещества m определяется по формуле $m = pd/\Delta$, в которой p = весовой процент растворенного вещества, d = молекулярное приращение температуры кипения ($0,02T^2/vm$), Δ = наблюдаемое повышение температуры кипения. Если скрытая теплота испарения жидкости неизвестна, значение d может быть получено путем предварительных экспериментов с веществом с известной молекулярной массой; в этом случае $d = m\Delta/p$.

Расчет молекулярной массы m также может быть произведен по формуле $m = K(s/\Delta L) \times 100$, в которой Δ - повышение температуры кипения, s - масса растворенного вещества, L - масса растворителя и K - увеличение молекулярной температуры кипения. Удобные формы устройств для использования этих методов были разработаны Бекманом и в настоящее время широко используются.

* * * * *

Со времен Берцелиуса каждое последующее поколение химиков стремилось улучшить пример этого мастера определяющей химии в стремлении получить точные значения атомных весов элементов.

Среди непосредственных преемников Берцелиуса в этой работе следует упомянуть Тернера, Пенни, Дюма и Мариньяка. Дюма в 1859 году опубликовал результаты обширного пересмотра атомных весов элементов. На этом он основал далеко идущее обобщение, согласно которому, говоря языком Праута, “совокупные или атомные веса тел находятся в определенных простых отношениях друг к другу, часто кратных, и, следовательно, многие из них обязательно должны быть кратны какой-то одной единице”. Дюма далее согласился с Прау в том, что “кажется, нет причин, по которым тела, стоящие еще ниже по шкале, чем водород (аналогично, однако, связанные друг с другом, а также с телами, стоящими выше водорода), могут не существовать, из которых другие тела могут быть кратны, не будучи на самом деле кратными промежуточному водороду”.

Бельгийский химик Стас, который был связан с Дюма в классическом определении атомного веса углерода, поставил перед собой задачу определить с максимально возможной на тот момент степенью точности атомные веса примерно дюжины элементов с целью установления (1) является ли атомный вес определенной и постоянной величиной, или же, как предположил Мариньяк, а впоследствии и Крукс, атомный вес представляет собой “среднее значение, вокруг которого фактические веса атомов варьируются в определенных узких пределах”; (2) являются ли, если атомные веса элементов различны, атомные веса элементов, которые являются атомными весами, равными нулю. соответственно определены и неизменны, числа соизмеримы, как утверждают Праут и Дюма; и (3) если окажется, что числа по отдельности фиксированы и соизмеримы, обязательно ли это указывает на то, что элементы состоят из первичной материи, $\pi\rho\acute{\omega}\tau\eta\lambda\lambda\eta$ древних, о которой говорил Праут в 1816 году.

Стас посвятил много лет решению этих вопросов, работая масштабно, с точностью и мастерством манипулирования, ранее недоступными. Основные результаты его труда появились в 1865 году. Он пришел к выводу (1), что атомные веса элементов являются абсолютно постоянными величинами и не зависят от природы соединений, в которых они встречаются, или физических условий их существования; (2) что полученные таким образом

числа несоизмеримы: процитирую его собственные слова: “*Что касается того, считает ли кто-нибудь идею Прута приемлемой, чистой иллюзией.*” Следовательно, элементы должны, на основе экспериментальных данных Стаса, рассматриваться как “*индивидуальные части*”, как он выразился, каждый из которых является изначальной и неизменяемой субстанцией.

Появление этой монументальной работы, которая навсегда останется одной из классик химии, произвело огромное впечатление. Ее эффект сохраняется и по сей день. Это стало моделью и установило стандарт, которому стремился подражать каждый последующий исследователь, в результате чего атомные веса на сегодняшний день являются одними из наиболее точно установленных физических констант.

Место не позволяет подробно рассказать о работе, проделанной в связи с атомными весами за сорок пять лет, прошедших со времени публикации мемуаров Стаса; читателя, желающего получить более полную информацию, следует отсылать к специальным трактатам по этому вопросу, таким как “*Константы природы*” Ф. У. Кларка или монографиям Мейера и Сиберта, Беккера, Себелена и Ван дер Плаатса.

Однако следует сослаться на определения лордом Рэлеем, Ледюком, Морли, Нойесом, Гаем, Диксоном и Эдгаром величин, которые, подобно значениям кислорода, водорода, азота, серебра и галогенов, в основном используются в качестве фидуциарных величин при расчетах атомного веса.

Наконец, следует упомянуть, что повторное определение атомных весов элементов с максимально достижимой точностью и с помощью самых изысканных и самых современных методов в течение нескольких последних лет было особенностью работы Гарвардской лаборатории под руководством Теодора Ричардса; и некоторые из наиболее заслуживающих доверия и наиболее устоявшихся значений, которыми мы располагаем, были установлены им и его учениками. Атомные веса имеют такое фундаментальное значение, что различные страны, заинтересованные в развитии химии, согласились на создание Международного комитета, который будет принимать во внимание работу, время от времени выполняемую в этом отделе оперативной химии, изучать и оценивать ее ценность и составлять ежегодный отчет по этому вопросу.

Несмотря на накопленные свидетельства этой работы относительно справедливости закона сохранения массы, достаточность доказательств время от времени ставилась под сомнение. Этот аспект вопроса в последние годы был непосредственно исследован Ландольтом; и в результате кропотливой серии экспериментов, в которых были устранены или учтены все признанные источники ошибок, оказалось, что нет абсолютно никаких оснований полагать, что происходит какое-либо рассеяние массы в ходе или в результате химического изменения.

ГЛАВА V

Молекулярная теория газов

Наиболее очевидные физические явления, связанные с газами, были, конечно, хорошо известны к середине девятнадцатого века; а так называемые газовые законы — законы Бойля, Дальтона и Гей-Люссака — в то время повсеместно признавались химиками и физиками как фундаментальные. То, что первые два закона были лишь приближениями к истине в математическом смысле, также было хорошо известно; и экспериментальные работы Реньо и Магнуса не только установили пределы, в пределах которых они были неточными, но и в некоторой степени указали на причину их отклонения от идеального состояния. Гипотеза Авогадро, как уже говорилось, в тот период практически игнорировалась, или, по крайней мере, ее ценность недооценивалась до времен Герхардта и Лорана, и особенно Канниццаро, который в 1858 году указал на ее истинное значение и сделал ее краеугольным камнем в здании современной химии.

Одним из наиболее значительных достижений последних полувека стала демонстрация того, что эти газовые законы взаимосвязаны. Их дальнейшее изучение, и в частности изучение их отличий от точного математического выражения, привело к концепции реальной природы газа, которая не только постигает и связывает воедино эти законы, но и дает им рациональное объяснение. Если законы Бойля и Дальтона, касающиеся соотношений между давлением, температурой и объемом газа, являются и должны быть по самой природе случая лишь приближенными, то из этого следует, что то же самое в равной степени верно для законов Гей-Люссака и Авогадро, поскольку они зависят от других. Определенное экспериментальное доказательство того, что газы на самом деле не соединяются в точных соотношениях, требуемых законом Гей-Люссака, появилось только в течение последних двадцати лет. Было обнаружено, что вместо того, чтобы кислород и водород соединялись в точном соотношении одного объема кислорода к двум объемам водорода с образованием воды, как утверждал Гей-Люссак, один объем кислорода соединялся с, согласно Скотту, 2,00245 об.; согласно Ледюку, 2,0024 об.; согласно Морли, 2,00268 об. из водорода. То, что верно для объемных соотношений, в которых кислород и водород фактически соединяются при обычных условиях, несомненно, в равной степени верно и для аналогичных примеров, таких как соединение водорода и хлора с образованием хлорида водорода. Отсюда также следует, что степень отклонения от математического выражения закона Гей-Люссака должна становиться все меньше и меньше по мере того, как соединяющиеся газы приближаются к состоянию идеального газа — как это происходит, например, при очень низких давлениях. Следовательно, точная степень отклонения от закона Гей-Люссака в некотором смысле случайна и зависит от условий, при которых происходит объединение.

Более точное изучение физических явлений, связанных с газами, и, в частности, более четкое распознавание причин, определяющих степень их отклонения от идеальных газовых законов, оказали ценную помощь в установлении атомных весов определенных элементов независимо от химических соображений. Процессы физических измерений были настолько усовершенствованы за последние годы, что физические методы определения молекулярных — и, следовательно, атомных — весов в случае всех элементов и соединений, которые могут быть приведены в состояние, приближающееся к состоянию идеального газа, следует предпочесть гравиметрическим методам анализа или синтеза, поскольку они обеспечивают наиболее

вероятные значения истинных атомных весов элементов. Работа лорда Рэля, Ледюка, Гая и его учеников над плотностями газов предоставила нам ряд значений атомных весов ряда элементов, которые с точки зрения точности настолько же превосходят значения Stas, насколько значения Stas были выше значений его предшественников. Даниэль Бертло указал в 1898 году, что истинную молекулярную массу газа можно определить по его плотности и наблюдаемым изменениям на основе закона Бойля при атмосферном давлении и при очень низких давлениях. Между прочим, изучение газовых явлений помогло поставить теорию атомов на гораздо более прочную основу, чем она занимала полвека назад. Насколько шаткой была приверженность, которую даже некоторые из самых выдающихся химиков того времени придавали этой теории, хорошо иллюстрирует замечательная лекция, прочитанная перед Лондонским химическим обществом в 1869 году, в которой Уильямсон — один из самых стойких защитников доктрины Дальтона — изложил ее истинную ценность.

То, что газ можно рассматривать как совокупность частиц — твердых упругих сфер, — движущихся взад и вперед по прямым линиям с большой скоростью и занимающих в совокупности очень малую долю пространства, через которое они перемещаются, было впервые задумано Даниэлем Бернулли в 1738 году. С помощью этой гипотезы он объяснил прямую пропорциональность между плотностью и давлением газа. Если газ состоит из движущихся частиц, и давление, которое он оказывает на стенки емкости, обусловлено ударами этих частиц, очевидно, что, уменьшая вдвое первоначальный объем емкости, мы вдвое сокращаем пространство, через которое перемещаются частицы, и, следовательно, удваиваем количество их ударов за данное время; другими словами, сжимая газ до половины его первоначального объема, мы удваиваем оказываемое им давление, что является не чем иным, как законом Бойля. Эта концепция природы газа известна как *кинетическая теория газов*; она была дополнительно развита Уотерстоном в 1845 году, еще более полно Клаузиусом в 1857 году, и впоследствии была поставлена в ее нынешнее положение Максвеллом и Больцманом.

То, что газы действительно движутся, причем со скоростью, зависящей от их специфической природы, стало возможным — помимо этого объяснения закона Бойля — благодаря многим явлениям, наблюдавшимся химиками и физиками в восемнадцатом и начале девятнадцатого века. Из наблюдений Лесли в 1804 году было известно, что именно легкие газы перемещаются или диффундируют быстрее, чем тяжелые газы. Попытки определить эти скорости были предприняты Шмидтом в 1820 году и Грэмом в 1846 году, оба из которых обнаружили, что скорость движения газа не зависит от его химической природы и определяется исключительно его массой: *газы движутся со скоростью, обратно пропорциональной квадратному корню из их плотностей*. Следующая таблица, приведенная Грэмом, показывает экспериментально установленные относительные скорости для ряда газов в сравнении со скоростями, требуемыми “законом газовой диффузии”. В первой колонке указано название газа; во второй колонке - наблюдаемая скорость диффузии; и в третьей колонке - квадратный корень из плотности газа (воздух = 1):

Газ.	Время диффузии.	$\sqrt{\text{плотность.}}$
Воздух	1	1
Водород	0,276	0,263
Болотный газ	0,753	0,745

Этилен	0,987	0,985
Азот	0,986	0,986
Кислород	1,053	1,051
Углекислый газ	1,203	1,237

Азот и этилен - химически совершенно непохожие газы, но они имеют одинаковую плотность и, следовательно, одинаковую скорость перемещения. Как показал Грэм, можно более или менее полностью разделить смесь газов, если составляющие имеют разную плотность, используя преимущества их разной скорости перемещения. Такой *атмосферный* метод был использован Рэлеем и Рамзи для доказательства того, что атмосферный азот содержит аргон.

Тот факт, что все газообразные вещества, какой бы различной ни была их химическая природа, подчиняются в основном определенным простым “законам”, указывает на вероятность того, что их механическая структура сходна и сравнительно проста. Так называемые газовые “законы” - законы Бойля, Дальтона, Гей-Люссака, Авогадро и Грэхема — сегодня объясняются исходя из предположения, что газ состоит из совокупности молекул, непрерывно движущихся по прямым линиям и с большой скоростью. Скорость движения частиц варьируется из-за их взаимного столкновения; в одно и то же мгновение одни движутся быстро, другие медленнее. Как уже объяснялось, этому непрерывному движению молекул следует приписать оказываемое ими давление; давление, которое газ оказывает на любую содержащую поверхность, является совокупным эффектом столкновения его молекул. Закон Бойля гласит, что произведение объема V и давления P данной массы газа неизменно до тех пор, пока температура остается неизменной: $PV = \text{постоянная}$. Реньо, Магнус, Наттерер и Амагат обнаружили, что все газы, за исключением водорода, отклоняются от закона Бойля в том смысле, что PV меньше, чем требует теория. В случае с водородом PV больше, чем в теории. Это исключение, однако, только кажущееся. Каждый газ, если его поддерживать выше определенной температуры, после достижения определенного давления демонстрирует отклонение в том же смысле, что и водород.

Отклонения от закона Бойля, вероятно, обусловлены двумя причинами: (1) эффектом сцепления молекул, при котором объем и, следовательно, PV меньше, чем требует теория; (2) молекулы не являются математическими точками — они имеют определенный объем; следовательно, при увеличении давления PV больше, чем требует теория. Влияние молекулы, имеющей определенную величину, будет ясно из следующего рисунка: пусть M - молекула, движущаяся взад-вперед в пределах определенного пространства, a b :



Предположим, теперь мы сокротим содержащееся пространство вдвое:



Будет видно, что M , поскольку его объем не изменился, будет преодолевать менее половины первоначального расстояния, или, другими словами, он будет сталкиваться с границами содержащего его пространства более чем в два раза чаще за тот же промежуток времени, что и раньше; следовательно, P и, следовательно, PV становятся больше, чем требует закон Бойля.

Таким образом, следует отметить, что две причины, приводящие к отклонениям от закона Бойля, действуют в противоположных направлениях. В большем количестве газов эффект, обусловленный когезией при обычном давлении, больше, чем эффект, обусловленный фактическим пространством, занимаемым молекулами. В случае водорода при обычной температуре имеет место обратное; однако, если водород сильно охлажден, он демонстрирует изменения, аналогичные тем, которые проявляются в других газах при обычных температурах. При нагревании этих газов эффект, обусловленный когезией — взаимным притяжением молекул — становится все меньше и меньше; в таких условиях эти газы демонстрируют отклонения от теории в том же смысле, что и водород при обычных температурах.

Эффект взаимного притяжения молекул заключается в уменьшении объема газа по сравнению с теоретическим значением; следовательно, силу сцепления можно рассматривать как равную по действию определенному дополнительному давлению; то есть $(P + A) V = \text{постоянная}$, в которой A является мерой силы сцепления. A , конечно, должно иметь отношение к числу молекул, взаимно притягивающихся друг к другу: *A пропорционально квадрату числа молекул.* Но количество молекул в единице объема пропорционально плотности газа, а в данной массе газа плотность обратно пропорциональна объему. Следовательно, A обратно пропорционально квадрату объема — $A = a/V^2$, следовательно $(P + a/V^2) V = \text{константа}$. Теперь давайте проследим влияние второй причины вариации на математическую точность закона Бойля. Тот факт, что молекулы не являются математическими точками, означает, что V в приведенном выше выражении не тождественно пространству, в котором движутся молекулы. Это пространство равно $V - b$, в котором b является мерой совокупного объема молекул. Следовательно, истинное выражение становится $(P + a/V^2) (V - b) = \text{константа}$.

Закон Дальтона (Чарльза) также получает свое простейшее объяснение в кинетической теории газов; и, более того, отклонения от математической истинности этого утверждения являются необходимым следствием того факта, что молекулы имеют ощутимые величины и взаимно притягиваются. Мы можем измерить воздействие тепла на газ двумя способами. Мы можем либо поддерживать давление газа постоянным и измерять увеличение объема; либо мы можем предотвратить расширение газа и измерить силу упругости или давление, которое он оказывает. Если бы закон Дальтона был математически верен, из этого следовало бы, что, *если бы объем газа поддерживался постоянным во время нагревания, его давление увеличивалось бы в той же пропорции, в какой увеличился бы объем, если бы газу позволили расшириться, но поддерживали постоянное давление.* Другими словами, коэффициент расширения и коэффициент давления должны быть одинаковыми. Однако эксперимент показывает, что они не идентичны.

В следующей таблице приведены результаты ряда измерений, проведенных Regnault:

<i>Расширение (давление постоянное).</i>	<i>Давление (Объем постоянный).</i>
--	---

Водород	.003661	.003667
Воздух	.003670	.003665
Углекислый газ	.003710	.003688
Диоксид серы	.003903	.003845

Вариации в том же смысле с тех пор наблюдались Джолли и Чаппюи. За исключением водорода и, вероятно, также гелия, все газы показывают более высокие значения коэффициента расширения, чем коэффициента давления, и различия тем больше, чем больше коэффициент расширения газа.

Поскольку, как мы уже указывали, закон Бойля напрямую связан с законом Дальтона, поскольку оба зависят от молекулярных движений, тот же ход рассуждений, который использовался для объяснения вариаций в случае закона Бойля, в равной степени применим и к случаю закона Дальтона. “Закон” Авогадро следует также как необходимое следствие этого объяснения законов давления и температуры газов. Если все газы демонстрируют примерно одинаковое повышение давления при нагревании при постоянном объеме и если повышенное давление обусловлено только увеличением энергии, с которой молекулы ударяются о стенки емкости, из этого следует, что все газы должны содержать одинаковое количество молекул в единице объема. Но поскольку по самой природе дела законы Бойля и Дальтона не могут быть математически верными, из этого следует, что законы Авогадро и Гей-Люссака должны быть лишь приближениями в том же смысле.

Закон Грэма, связывающий скорость диффузии газа с его плотностью, следует также как необходимое следствие этого объяснения законов Бойля, Дальтона, Гей-Люссака и Авогадро. Если количество молекул в единице объема любого газа, независимо от его природы и независимо от их массы, приблизительно одинаково, из этого следует, что средняя скорость молекул должна быть переменной; их средние скорости должны быть обратно пропорциональны квадратным корням из их плотностей.

Среднюю скорость, с которой движутся молекулы газа, можно вычислить, если мы знаем давление, которое он оказывает, вес определенного объема и величину ускорения под действием силы тяжести. Квадрат этой скорости в метрах в секунду времени при 0 °C. задается выражением $U^2 = 3pg/q$, в котором p = давление на квадратный метр = 10 333 килограмма; g = гравитационная постоянная = 9,81; q = вес кубического метра газа при 0 °C. и давление в одну атмосферу.

Для водорода мы имеем

$$U^2 = 3 \times 10,333 \times 9,81/0,0899$$

отсюда $U = 1842$ метра в секунду; для кислорода мы имеем $U^2 = 3 \times 10,333 \times 9.81/1.430$, отсюда $U = 461$. Эти цифры соответствуют тем, которых требует закон Грэма. Плотность H принимается равной 1, плотность кислорода равна 16, а $\sqrt{16} = 4$; числа 1842 и 461 находятся в соотношении 4 к 1.

Количество тепла, необходимое для повышения температуры единицы массы газа через определенный интервал, зависит, как впервые указал Лаплас, от того, разрешено газу расширяться или нет; другими словами, удельная теплоемкость газа изменяется при

нагревании при постоянном объеме или постоянном давлении. Если, повысив температуру единицы массы и таким образом расширив ее, мы затем сжимаем ее до тех пор, пока она не займет свой первоначальный объем, дальнейшее повышение температуры происходит без приложения какого-либо внешнего тепла. Это повышение температуры происходит, фактически, из-за выделения количества тепла, необходимого просто для расширения газа без повышения его температуры. Следовательно, количество тепла, необходимое для повышения температуры газа через определенный интервал, больше, когда ему позволяют расширяться, чем когда его объем поддерживается постоянным; другими словами, удельная теплоемкость при постоянном давлении больше, чем удельная теплоемкость при постоянном объеме. Соотношение двух удельных теплоемкостей можно рассчитать: исходя из предположения, что энергия, передаваемая молекулам, просто ускоряет их среднюю прямолинейную скорость и что энергия не расходуется на выполнение ими внутренней работы, обнаружено, что, когда газу дают расширяться, количество требуемого тепла в 1,67 раза больше, чем требуется при поддержании его объема постоянным. Это соотношение было экспериментально определено для ряда газов. Для кислорода при нормальных условиях оно равно 1,408, для водорода 1,414, для диоксида углерода 1,264, для метана 1,269 — все цифры заметно ниже значения 1,67. Прямое экспериментальное определение этого соотношения с помощью термометрических измерений представляет определенную трудность. Однако Дюлонгом было продемонстрировано, что это можно сравнительно легко установить из наблюдений за скоростью звука в газе — скорость, вероятно, является прямой функцией этого соотношения. Экспериментально проведенный метод заключается в пропускании звуковой волны через газ, содержащийся в стеклянной трубке, по горизонтальной длине которой рассыпано некоторое количество легкого порошка, такого как споры ликоподия или мелкодисперсный кремнезем. Стеклянная трубка снабжена на одном конце стеклянной палочкой; при ее трении создается серия продольных колебаний, которые передаются газу, в результате чего легкий порошок разбрасывается небольшими кучками вдоль трубки, причем расстояние между кучками равно половине длины волны. Путем сравнительных измерений с воздухом и исследуемым газом получают данные, из которых можно вывести соотношение удельных теплоемкостей.

В результате экспериментов, проведенных по этому принципу, Кундт и Варбург обнаружили, что пары ртути дают числа, согласующиеся с теоретическим соотношением 1,67. Теперь плотность его паров показывает, что пары ртути представляют собой одноатомный газ; фактически он соответствует условиям, предписанным для газа, который, по теории, должен давать значение 1,67. Вся энергия, передаваемая его молекулам при нагревании, просто ускоряет их поступательную скорость. С другой стороны, все газы, названные выше и дающие значения ниже 1,67, являются двухатомными газами; в их случае передаваемая им энергия используется частично для увеличения поступательной скорости молекул, а частично для осуществления внутренних изменений внутри них. Аналогичными экспериментами Рамзи и Трэверсу удалось показать, что инертные газы атмосферы являются одноатомными.

Здесь не может быть предпринято никаких попыток объяснить различные методы, с помощью которых пытались получить оценку абсолютного размера молекул газа или определить их количество в определенном объеме. Наблюдая за их вязкостью, скоростями диффузии, теплопроводностью, отклонениями от закона Бойля, диэлектрическими постоянными, электрическими зарядами и т.д., Максвелл, О. Э. Мейер, Лошмидт, Лотар Мейер, Ван-дер-Ваальс, Моссотти, Планк, сэр Дж. Дж. Томсон и другие пришли к оценкам величины и числа молекул в газе. Эти оценки обязательно варьируются в зависимости от гипотез, выдвинутых при

их выводе. Приводить результаты было бы бесполезно, поскольку цифры не дают представления о мельчайших размерах молекул или даже о необычайном их количестве, скажем, в таком маленьком объеме, как один кубический сантиметр. В качестве примера было подсчитано, что в одном миллиграмме газа содержится около 640 триллионов молекул водорода.³

³ О. Э. Мейер, *Кинетическая теория газов*, 1899.

* * * * *

В предыдущем томе был дан краткий отчет об истории первых попыток осуществить сжижение газов. Это привело к их разделению на два класса *сжижаемых* и *постоянных* газов. Одним из наиболее заметных достижений второй половины прошлого века было устранение этого произвольного различия. Фундаментальное условие, необходимое для осуществления сжижения газа, хотя и было выдвинуто Фарадеем, впервые было четко указано Эндрюсом примерно в 1863 году. Он показал, что для сжижения газа его температуру необходимо понизить до точки, характерной для каждого газа, когда при приложении достаточного давления он превратится в жидкость. Таким образом, в случае газообразного диоксида углерода Эндрюс обнаружил, что, если поддерживать его температуру выше 31 °С, никакое давление не приведет к его разжижению; если снизить температуру чуть ниже этой точки, называемой *критической точкой*, давление в 75 атмосфер приведет к его разжижению. С другой стороны, если температуру жидкого диоксида углерода медленно повышать примерно до 31°, поверхность разграничения между жидкостью и газом постепенно становится слабее и в конце концов исчезает. Таким образом, можно заставить диоксид углерода перейти из жидкого состояния в газообразное без какого-либо резкого изменения объема. Если данный объем газа, скажем, при температуре 50°, подвергается воздействию постепенно повышающегося давления, скажем, до 150 атмосфер, объем постепенно уменьшается с увеличением давления, но резкого сокращения, указывающего на сжижение, не происходит. Если газу под высоким давлением дать остыть до обычной температуры, то резкого сжатия не наблюдается. Углекислый газ, вначале являющийся газом, в конце концов превращается в жидкость путем постепенного и непрерывного перехода, не сопровождающегося каким-либо резким изменением объема. Эти наблюдения показывают, что то, что мы называем жидким и газообразными состояниями, является просто отдельными проявлениями одного и того же состояния материи. Для каждого газообразного вещества существует определенная температура, при которой оно перестает быть сжижаемым под давлением; и причина, по которой Фарадею не удалось сжигать определенные газы, заключалась в том, что он не смог с помощью имеющихся в его распоряжении средств достаточно снизить их температуру и таким образом достичь их критических точек; следовательно, огромные давления, которые он и другие исследователи применяли, были бесполезны. Эти факты были определенно обнародованы Эндрюсом в 1869 году, были теоретически развиты Ван-дер-Ваальсом в 1873 году и практически применены к сжижению кислорода в 1877 году, независимо и почти одновременно, Пикте из Женевы и Кайе из Шатийон-сюр-Сен. Пикте подвергал кислород под большим давлением воздействию холода, возникающего в результате быстрого испарения жидкой двуокиси углерода; Кайе добился примерно того же результата, внезапно уменьшив натяжение сильно сжатого кислорода, быстрое расширение газа привело к снижению его температуры ниже критической точки. Другие рабочие занялись этим вопросом, в частности

Вроблевский и Ольшевский в Польше, Дьюар в Англии и Каммерлинг-Оннес в Голландии; и теперь сжижение всех газов завершено.

В следующей таблице приведены *абсолютные* температуры кипения (Вр) и плавления (М.Р.), критические точки (С.Р.) и давления (С.Ресс.), а также плотность (D) при их температурах кипения ряда сжиженных газов:

	Б. П. <i>градусов</i>	М. П. <i>градусов</i>	С. П. <i>градусов</i>	С. пресс. <i>м.</i>	Д.
гелия	4.5	—	—	—	0.15
водорода	20	15	35	11.6	0.06
кислорода	90.5	ниже 50	154	44	1.131
азота	77.5	60	124	20.9	0.791
метана	108.3	—	191	42.4	0.416
этилена	169.5	104	282	44	0.571
фтора	186	40	—	—	1.11
хлора	239.6	—	—	—	1.507
аммиака	234.5	197.5	404	85.9	—
Неон	30.40	—	ниже 65	—	—
Аргон	86.90	—	155.6	40.2	1.212
Криптон	121.33	—	210.5	41.2	2.155
ксенона	163.9	—	287.8	43.5	3.52

Принцип метода Кайе, обеспечивающего сжижение кислорода, был теоретически и экспериментально изучен Джоулем и лордом Кельвином много лет назад. Он был расширен компанией Siemens и применен Линде и Хэмпсоном для создания оборудования для производства сжиженного воздуха в больших масштабах без использования какого-либо промежуточного хладагента.

Теперь стало возможным легко добывать значительные количества жидкого воздуха и даже жидкого водорода. За счет испарения жидкого водорода теперь может быть достигнута температура, приближающаяся *к абсолютному нулю*, то есть на 273 ° С ниже точки плавления льда. Между прочим, была разработана специальная область исследований, связанная с поведением веществ при низких температурах.



Сэр Джеймс Дьюар.

Пионерами в этой области были Дьюар в Англии и Каммерлинг-Оннес в Голландии. Исследования при низких температурах, действительно, были главной особенностью работы Королевского института Великобритании в течение последних двадцати лет. Он включал наблюдения при температурах, приближающихся к абсолютному нулю, за удельным электрическим сопротивлением металлов и сплавов, за поведением так называемых изоляторов, за изменениями силы сцепления металлов, за диэлектрическими постоянными

замороженных электролитов, за влиянием холода на намагничивание и магнитную проницаемость, а также за оптическими свойствами тел, за жизненно важными явлениями при низких температурах и за влиянием холода на химические изменения.

Дьюар преуспел в разжижении и отверждении больших количеств водорода и изучил его свойства при низких температурах. Жидкий водород прозрачен и бесцветен. Он не проводит электричество и не дает спектра поглощения. Он замерзает в твердое вещество, подобное льду, лишенное металлических свойств. Дьюар использовал свойство древесного угля поглощать газы, особенно при низких температурах, для получения высокого вакуума и разделения газов; и он также определил молекулярную теплоту поглощения древесным углем различных газов. Он использовал жидкий воздух, жидкий азот и жидкий водород в качестве калориметрических агентов и определил с их помощью теплоемкость ряда веществ при очень низких температурах. Наконец, его оригинальное изобретение - посеребренные сосуды с вакуумной защитой, которые сейчас представлены в продаже под названием "Термосы", - значительно облегчило манипуляции со сжиженными газами в экспериментальных целях.

ГЛАВА VI

Периодический закон

В анонимном эссе "О соотношении между удельными весами тел в их газообразном состоянии и массами их атомов", опубликованном в *"Анналах философии" Томсона* в 1815 году, была предпринята попытка указать на определенные следствия, которые, по-видимому, следуют из закона Дальтона об объемах газов, обобщенного Гей-Люссаком. Впоследствии выяснилось, что автором этого эссе был студент-медик по имени Уильям Праут, заслуживающий внимания как один из первых, кто указал на наводящие на размышления числовые соотношения, возникающие между атомными весами элементов. Обычно предполагается, что эта статья содержит утверждение о том, что атомный вес элементов кратен атомному весу водорода. Однако, как факт, эта гипотеза нигде явно не изложена в статье. Практически этот вывод был сделан благодаря Томсону, который стремился подкрепить его экспериментальными доказательствами столь слабого характера, что привел к замечанию Берцелиуса, что большая часть этого, по-видимому, была сделана за письменным столом.

Тем не менее, возникновение таких числовых соотношений продолжало, как уже говорилось, вызывать спекуляции. Деберейнер в 1829 году указал, что в определенных группах коррелированных элементов, каждая из которых состоит из трех элементов, средний элемент имеет атомный вес, практически идентичный среднему арифметическому атомных весов остальных; и аналогичные наблюдения были сделаны Гmeliном, Дюма, Гладстоном и Штрекером. Подход к признанию общего закона, лежащего в основе этих фактов, был предложен Ньюлендсом в Англии и независимо Де Шанкуртуа во Франции, которые первыми указали, что свойства элементов связаны с их атомными весами. Эта концепция была разработана русским химиком Менделеевым. В схеме Менделеева, впервые опубликованной в 1869 году, элементы сгруппированы таким образом, что их свойства являются периодическими

функциями их атомных масс. Общее утверждение того, что сейчас известно как Периодический закон, может быть изложено в такой форме: если элементы расположены в порядке возрастания атомного веса, свойства этих элементов варьируются от элемента к элементу ряда, но возвращаются более или менее к одному и тому же значению в определенных фиксированных точках ряда. Наблюдается, что это проявляется в атомной ценности, или валентности, нескольких элементов; также в их удельных объемах, температурах плавления, пластичности, твердости, летучести, кристаллической форме, тепловом расширении, эквивалентах преломления и проводимости тепла и электричества, в их магнитных свойствах и электрохимическом поведении, а также в их теплоте химического соединения и т.д.

Первым известным химиком, осознавшим значение обобщения Менделеева, был Лотар Мейер, который, имея дело с одним из характерных свойств элементов, а именно с их удельными или атомными объемами (то есть значениями, полученными путем деления их удельных весов на соответствующие атомные веса), значительно развил принцип периодичности, представив его графически самым поразительным и наводящим на размышления образом, что привело к классификации, почти идентичной классификации Менделеева.

Со времени своего опубликования схема классификации элементов в соответствии с принципом периодичности претерпела некоторые незначительные изменения, вызванные более полным знанием; но в своих существенных чертах она во многом остается в форме, разработанной Менделеевым. Открытие так называемых инертных и радиоактивных элементов потребовало определения их связи с периодическим законом. Их включение не вызывает принципиальных трудностей. Действительно, обобщение, по-видимому, приспосабливается к далеко идущим соображениям, которые вытекают из современных взглядов на природу атома, его электрохимические взаимосвязи и упорядоченное расположение частиц, из которых он может состоять. В издании 1905 года английского перевода своих знаменитых *принципов химии* Менделеев привел таблицу, которая, можно сказать, отражает его окончательные взгляды на систематическую классификацию элементов. Это воспроизведено на стр. 105. В этой таблице он постулирует существование двух гипотетических элементов, *x* и *y*, первый из которых он считает идентичным физическому эфиру; в то время как последний является аналогом гелия, возможно, идентичного “корониуму” солнечной корональной атмосферы, с молекулярной массой около 0,4.

Поразительной чертой обобщения Менделеева является его универсальность. В этом отношении она отличается от всех предыдущих попыток естественной классификации элементов; они были ограниченными и частичными, а следовательно, неудовлетворительными. Тем не менее, в них легко проследить фундаментальные концепции, на которых строился Менделеев. Фактически, Менделеев значительно расширил идеи, с которыми химический мир полвека назад был более или менее знаком; и, несомненно, именно это обстоятельство в сочетании с замечательной смелостью и всеобъемлющостью этого расширения, за которым почти сразу последовала поразительная серия подтверждений его собственных предвидений как логических следствий его обобщения, обеспечило ему внимание и, в конечном счете, всеобщее принятие.

Серии	Нулевая группа	Группа I.	Группа II.	Группа III.	Группа IV.	Группа V.	Группа VI.	Группа VII.	Группа VIII вида.
-------	----------------	-----------	------------	-------------	------------	-----------	------------	-------------	-------------------

0	х	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	г	водород. H = 1,008	—	—	—	—	—	—	-	-
2	гелия. Он = 4,0	лития. Li = 7,03	бериллия. Be = 9,1	Бора. B = 11,0	углерода. C = 12,0	азота. N = 14,04	кислорода. O = 16,0	фтора. F = 19,0	—	—
3	неона. Ne = 19,9	натрия. Na = 23,05	магния. Mg = 24,1	Алюминия. Al = 27,0	кремния. Si = 28,4	фосфора. P = 31,0	Серы. S = 32,06	хлора. Cl = 35,45	—	—
4	аргона. Ar = 38	калия. K = 39,1	Кальция. Ca = 40,1	Скандий. Sc = 44,1	Титан. Ti = 48,1	ванадия. V = 51,4	хрома. Cr = 52,1	Марганца. Mn = 55,0	{	Железо. Fe = 55,9 кобальта. Co = 59 никеля. Ni = 59(Cu)
5	—	Медь. Cu = 63,6	цинка. Zn = 65,4	галлия. Ga = 70,0	германия. Ge = 72,3	мышьяка. As = 75,0	селена. Se = 79,0	брома. Br = 79,95	—	—
6	криптон. Kr=81,8	рубидия. Rb = 85,4	стронция. Sr = 87,6	иттрия. Y = 89,0	Цирконий. Zr = 90,6	ниобий. Nb = 94,0	Молибден. Mo = 96,0	—	{	Рутений. Ru = 101,7 родий. Rh = 103,0 Палладий. Pd = 106,5(Ag)
7	—	Серебро. Ag = 107,87	кадмия. Cd = 112,4	индия. In = 114,8	Индий. Sn = 118,7	Сурьмы. Sb = 121,7	Теллур. Te = 127,6	Йод. I = 126,9	—	—

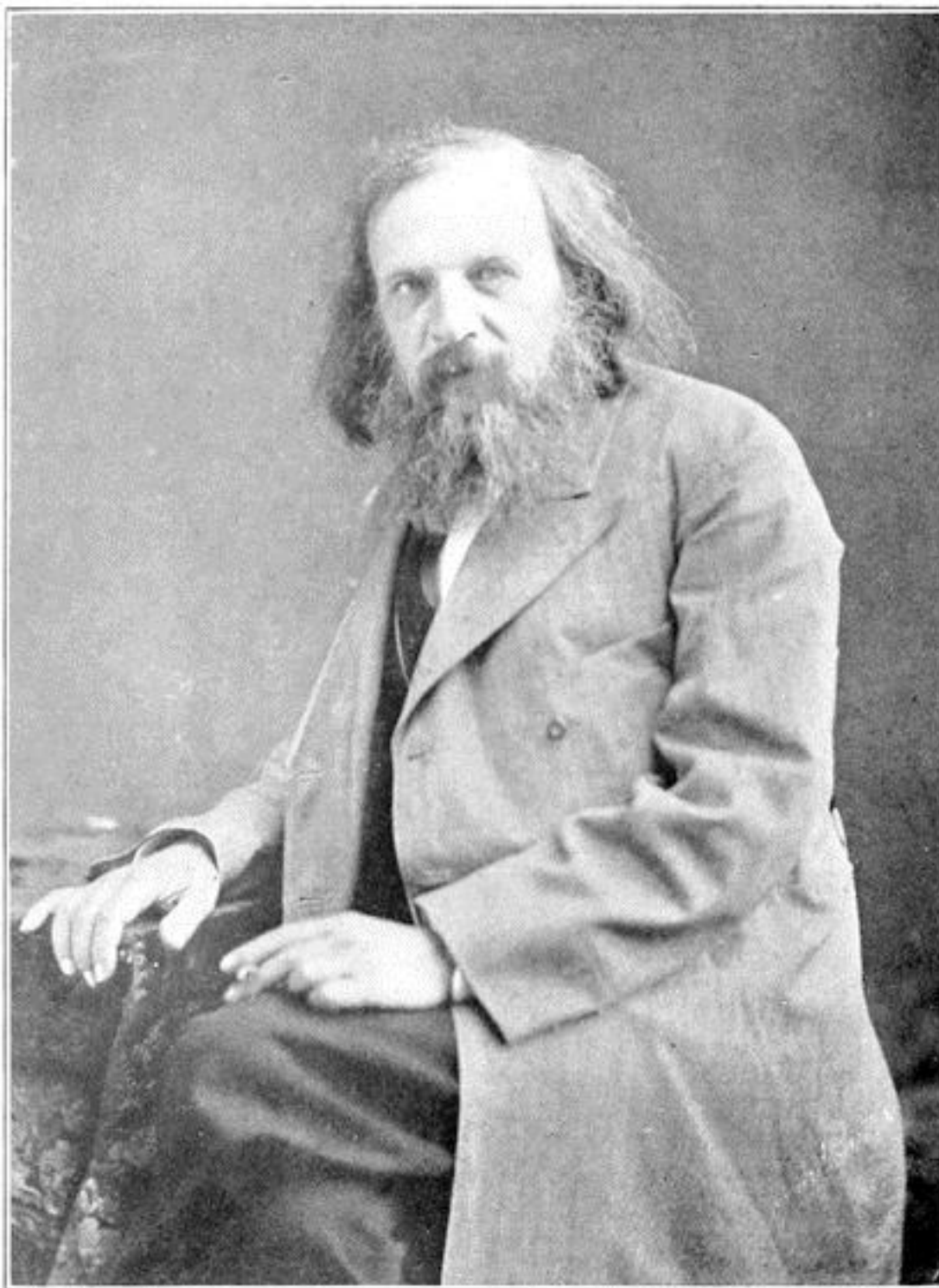
		Ag = 107,9	Cd = 112,4	114,0	119,0	Sb = 120,0	Te = 127			
8	ксено нов. Xe = 128	Cæsiu m. Cs = 132,2	бария. Ba = 137,4	лантан а. La = 139	церия. Ce = 140	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	Иттерб ий. Yb = 173	—	Тантал . Ta = 183.0	Tungst en. W = 184	—	{	Осмий . Os = 191 ириди й. Ir = 193 платин а. Pt = 194,9 (Au)
11	—	Золото . Au = 197,2	Ртут. Hg = 200,0	таллия . Tl = 204,1	свинец а. Pb = 206,9	висмут а. Bi = 208	—	—	—	—
12	—	—	Радия. Rd = 224	—	торий. Th = 232	—	Уран. U = 239	—	—	—

Периодический закон, по словам его автора, является “прямым результатом обобщений установленных фактов, которые были накоплены к концу десятилетия 1860-1870”. Она полностью основана на эксперименте и является таким же воплощением факта, как и законы химического сочетания. Он был основан на принятии определенных числовых значений атомных весов, указанных Канниццаро, как следствие гипотезы Авогадро, и на предположении, что отношения между атомными весами аналогичных элементов должны регулироваться общим законом. Применение периодического закона немедленно привело к повторному определению определенных атомных весов и коррекции их предполагаемых атомных значений. На момент его провозглашения определение валентности элемента было чисто эмпирическим, без какой-либо очевидной необходимой связи с валентностью других элементов. Теперь мы обнаруживаем, что валентность - это вопрос *априорного* знания точно так же, как и любое другое свойство элемента. Измененные значения атомного веса и валентности ряда элементов, требуемые таким образом законом, были подтверждены всеми экспериментальными критериями, используемыми химиками. Это обобщение также указывало на существование новых элементов; оно указывало на их вероятные источники и предсказывало их свойства. Примеры этой способности к предсказанию в законе можно увидеть, как уже упоминалось, в открытии *галлия* Лекоком де Буабодраном, *скандия* Нильсоном и *германия* Винклером, существование и основные свойства которых были предсказаны Менделеевым в 1871 году.

Обнародование закона было провозглашено как доказательство справедливости концепции изначальной материи. Считалось, что это может найти рациональное объяснение только в идее единства формирующего материала. Но его автор не хотел признавать, что его обобщение имело какое-либо отношение к пифагорейской гипотезе:

Периодический закон, основанный на прочной и полезной основе экспериментальных исследований, был разработан независимо от каких-либо представлений о природе элементов. Оно ни в малейшей степени не исходит из идеи уникальной материи и не имеет исторической связи с этим пережитком мук классической мысли; и поэтому оно дает не больше указаний на единство материи или сложную природу элементов, чем законы Авогадро и Герхардта, или закон удельной теплоты, или даже выводы спектрального анализа. Никто из сторонников уникальной материи никогда не пытался объяснить закон с точки зрения идей, взятых из далекой древности, когда было сочтено удобным признать существование многих богов — и уникальной материи.

Читателя, желающего получить более полное изложение принципов периодического закона, следует отсылать к специальным трактатам по этому предмету или к более объемным руководствам по общей химии. Следует, однако, отметить, что, хотя многие факты, обнаруженные с момента первоначального провозглашения принципа и с момента его разработки Лотаром Мейером, Корнелли, Томсеном и другими, согласуются с законом, другие факты, некоторые из которых были известны до 1870 года, явно не согласуются с ним или, во всяком случае, ожидают более полного толкования. Например, теллур находится не на своем месте в схеме, если его атомный вес 127,5 был установлен правильно. Кобальт (58,97) и никель (58,68) имеют настолько близкие атомные веса, что их свойства и свойства соответствующих соединений должны быть очень похожими и, фактически, почти идентичными; но это не так. Действительно, как уже было сказано, никакое предвидение периодического закона не привело бы к открытию никеля. Аналогичные соображения применимы к марганцу, хрому и железу; атомные массы этих элементов различаются не так сильно, как того, по-видимому, требуют различия в их свойствах и расхождение в их химических соотношениях. Взаимное расположение аргона и калия также не согласуется с законом. Существуют также трудности, связанные с тем, что мы знаем в настоящее время относительно атомных весов так называемых редкоземельных металлов. Однако, несмотря на эти кажущиеся аномалии, вряд ли можно сомневаться в том, что периодический закон в такой же степени является выражением закона природы, как и закон всемирного тяготения; хотя возможно и даже вероятно, что в том виде, в каком мы его сейчас определяем, это лишь первое приближение к истине, и что по мере того, как наши знания становятся более точными, классификация Менделеева в ее нынешнем виде потребует модификации и расширения, точно так же, как можно сказать, что собственная схема Менделеева является модификацией и расширением попыток рациональной классификации химических элементов, предпринятых его предшественниками. предшественники.



Дмитрий Иванович Менделеев.

Дмитрий Иванович Менделеев, с именем которого неразрывно связано это плодотворное обобщение, родился 7 февраля 1834 года (Н.Э.) в Тобольске, в Сибири, и был четырнадцатым и младшим ребенком Ивана Менделеева, директора местной гимназии. Вскоре после рождения Дмитрия его отец ослеп, и семья практически зависела от матери, Марии Дмитриевны Менделеевой, которая основала стекольный завод недалеко от Тобольска, наприбыль от

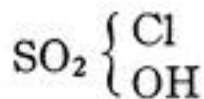
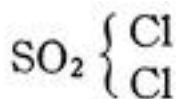
которого она воспитывала и образовывала свою большую семью. В возрасте пятнадцати лет Менделеев был увезен матерью в Санкт-Петербург и начал изучать естествознание на физико-математическом факультете института. Проработав магистром естественных наук в Симферополе в Крыму и в Одессе, в 1856 году он стал *приват-доцентом* университета; затем, после короткого периода обучения во Франции и Германии, он вернулся в Санкт-Петербург, а в 1866 году был назначен профессором общей химии в университете. Его репутация в основном основана на его вкладе в химическую философию и физическую химию, особенно в области удельных объемов, критических температур, теплового расширения жидкостей, природы растворов, эластичности газов, а также происхождения и природы нефти. Он умер 31 января 1907 года.

ГЛАВА VII

Валентность

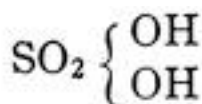
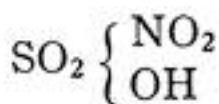
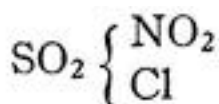
Химические формулы со времен Берцелиуса и далее рассматривались как рациональные выражения, то есть они служат для представления отношений и аналогий вещества, для обозначения которого они используются, и указывают простейшим и в то же время наиболее всеобъемлющим образом на химические изменения, в которых принимают участие вещества. По словам Герхардта, эти формулы являются “наилучшими, которые делают очевидным наибольшее количество таких соотношений и аналогий” и которые служат для выражения наибольшего числа химических изменений, о которых они говорят.

В таких конкретных проявлениях химических изменений часто наблюдалось, что определенная группа некоторых или всех составляющих элементов вещества как бы держалась вместе и переходила, по-видимому, в неизменном виде, в продукты своего превращения. Эти группы не обязательно были радикалами в том смысле, в каком Либих и Велер использовали этот термин; для Герхардта и Кекуле они были просто *остатками*, остающимися незатронутыми при химической метаморфозе и переходящими как таковые в продукты изменения. Они могут быть способны к изоляции, а могут и не быть способны к ней как определенные сущности. Таким образом, например, мы можем представить состав следующих соединений серы, чтобы показать, что все они содержат группу SO_2 , или *сульфурил*:



Хлористый сульфурил.

Хлорсульфоновая кислота.



Кристаллы со свинцовой камерой

.

Сульфурил
нитрилхлорид.

Серная кислота.

Эти формулы служат для того, чтобы показать, как эти несколько веществ взаимосвязаны и что они могут быть получены друг из друга путем замены атомов хлора на гидроксил (ОН) или нитрил (NO₂), или *наоборот*.

В 1851 году Уильямсоном, а впоследствии и Герхардтом было указано, что эти группы характеризуются различиями в их способности соединяться с атомами водорода или замещать их, или группами или элементами, которые, подобно хлору, химически эквивалентны водороду. Такой радикал или остаток, как *этил* (C₂H₅), химически эквивалентен *одному* атому водорода, как показано, когда мы сравниваем формулу эфира, установленную Уильямсоном, с формулой обычного спирта:



Алкоголь.

Эфир.

Сульфурил, SO₂, химически эквивалентен *двум* атомам водорода; фосфорил, PO, как предположил Одлинг, - *трем* атомам водорода. Поэтому Герхардт предложил обозначить эти и подобные группы как *одноатомные*, *двухатомные*, *трехатомные* в соответствии с их соответствующей способностью замещать водород.

Эта концепция определенной способности групп или составных радикалов фиксировать или замещать атом была расширена Франклендом в 1852 году, включив в нее простые радикалы, то есть элементы. В мемуарах, в которых он объявил о существовании металлоорганических соединений, он указал, что элементы могут быть классифицированы в соответствии с их способностью объединяться, или, как он выразился, в зависимости от того, насколько "их сродство наиболее удовлетворительно". Эта идея была независимо развита Купером и Кекуле в 1858 году; можно сказать, что именно с этого периода началось определенное внедрение концепции *атомарности*, *атомной ценности* или *валентности* в химическую доктрину.

Мемуары Либиха в "*Анналах химии и фармацевтики*", в которых Кекуле изложил свои взгляды, в частности, касаются четырехвалентности углерода и доктрины связывания атомов с точки зрения их валентности. Сформулированная Кекуле и впоследствии развитая в его знаменитом учебнике, эта доктрина оказала непосредственное влияние на прогресс химии соединений углерода. Как и любая плодотворная гипотеза, она стимулировала исследование и проводила аналогии; и чем больше ее применяли, тем более очевидными становились ее наводящая на размышления полезность. Область применения химических формул была значительно расширена. Рациональные формулы превратились в расчлененные или конституционные формулы; и к системе конституционных формул были привиты последовательные попытки

объяснить, каким образом составные части молекулы группируются и удерживаются вместе. Интересно отметить, что непосредственным результатом теории химического строения, выросшей из доктрины Кекуле, было усвоение того, что было разумным в кажущихся антагонистическими теориях типов и радикалов. В качестве способа изложения Кекуле использовал модели, чтобы проиллюстрировать, каким образом удовлетворяются значения сродства соединений; они не были предназначены для представления фактического пространственного распределения атомов в молекуле, но, тем не менее, они ознакомили разум с идеей, впервые четко осознанной Волластоном и Берцелиусом, что это конечная цель химии. Вероятно, именно их использование, либо на самом деле, либо путем визуализации, привело Кекуле в 1865 году к его теории строения бензола, развитой в его статье о строении ароматических соединений — теории, не менее плодотворной по своим последствиям, чем теория четырехвалентности углерода и связи атомов. Подобные модели, также оказавшиеся в руках Ван т Хоффа, впоследствии послужили для выяснения связи между оптическими характеристиками и кристаллической формой, а также для объяснения изомерии некоторых органических веществ.

Кекуле придерживался мнения, что валентность, или величина сродства, элемента является определенной и неизменной величиной — фундаментальным свойством атома, столь же неизменным, как и его атомный вес. Многие факты, по-видимому, показывают, что это не так. Таким образом, фосфор и азот иногда трехвалентны, а иногда и пятивалентны; олово в некоторых его соединениях двухвалентно; в других - четырехвалентно. Сера может быть диадой, тетрадой или гексадой. Будет видно, что валентность этих конкретных элементов варьируется на две единицы: одно время это считалось естественным законом, и Фрэнкленд разделил различные элементы на две основные группы: (1) *периссады*, или элементы с нечетной атомной ценностью, и (2) *артиады*, или элементы с четной атомной ценностью. Опыт показал, что жесткая классификация на этой основе невозможна. Известно много примеров, когда валентность элементов различалась не только на две единицы, но даже на одну единицу. Таким образом, азот, который обычно представляет собой периссад, по-видимому, представляет собой артиаду в виде оксида азота и газообразной перекиси азота. Роско показал, что уран и вольфрам, первоначально рассматривавшиеся как артиады, образуют пентахлориды.

Чем обусловлена разница в значении аффиности элемента и почему разные элементы должны иметь разные значения, в настоящее время неизвестно. Валентность, как и другие свойства, по-видимому, является периодической функцией атомного веса; судя по поведению таких аналогичных соединений, как пентафторид фосфора, пентахлорид фосфора, пентабромид фосфора, она, по-видимому, также связана с весами атомов в комбинации. Кроме того, по-видимому, взаимное сродство веществ изменяется в зависимости от температуры - т.е. с энергией, сообщаемой их молекулам; многочисленные примеры, по-видимому, указывают на то, что способность элемента фиксировать атомы уменьшается при сильном нагревании, то есть когда внутренняя энергия, сообщаемая его комбинациям, превышает определенное предельное значение. Ван т Хофф попытался дать механическое объяснение валентности в зависимости от формы атомов, на которую влияют изменения в их колебательных движениях, возникающие в результате разницы температур. Гельмгольц предположил, что различные электрические заряды, связанные с атомами, могут определять их значения сродства - что, например, монада несет один заряд, диада - два, триада - три заряда. Многие соображения показывают, что значение сродства элемента не поддается определенному числовому выражению в том смысле, который подразумевает доктрина валентности в общепринятом

понимании, и что вариации не носят *солевого* характера, предполагаемого утверждением, что значение сродства иногда равно 1, иногда 2, иногда 3 и так далее. Когда мы, по-видимому, удовлетворяем принятой атомной ценности элемента, приписывая ему то, что мы рассматриваем как необходимое дополнение атомов других тел, часто становится очевидным, что способность к комбинированию всей молекулы не удовлетворена. Многие явно насыщенные молекулы обладают способностью соединяться с другими столь же насыщенными молекулами. Триоксид серы (SO_3) и монооксид бария (BaO), по-видимому, имеют удовлетворительные значения сродства; тем не менее, они соединяются с большой готовностью образовывать сульфат бария, BaSO_4 .

ГЛАВА VIII

Химия ароматических соединений

Предложения Купера и Кекуле о том, что объяснение свойств химических соединений следует искать в природе и взаимном сродстве составляющих их элементов, а не в их радикалах, не были полностью приняты во время их первого высказывания. Спекулятивные идеи должны подтверждаться фактами. Ценность гипотезы зависит от ее полезности и целесообразности, а также от ее способности указывать направления будущих исследований. Насколько это индуктивно обоснованно и дедуктивно полезно, зависит от индивидуального суждения. Следовательно, тенденции переходить от чисто рациональных и конститутивных формул к формулам, которые стремились символизировать внутреннюю структуру — так сказать, сам скелет — молекулы, какое-то время сопротивлялся никто так сильно, как Кольбе.

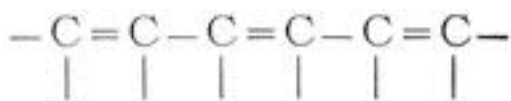
Можно сказать, что отношение Кольбе к новой доктрине нашло свое обоснование в его собственной работе. Его замечательное предсказание, основанное на соображениях, не имевших ничего общего с доктриной Кекуле о существовании вторичного и третичного спиртов, которое так скоро было подтверждено открытием Фриделем вторичного пропилового спирта и выделением Бутлеров третичного бутилового спирта, послужило замедлению общего принятия взглядов Кекуле, показав, что, по-видимому, они были не более плодотворными с точки зрения внушения, чем те, которые они должны были вытеснить. Но именно в силу их полезности в отношении развития изомерии структурные формулы, основанные на валентности, постепенно были признаны наиболее полезными. Было воспринято, что теперь можно не только предсказать существование изомеров, но и определить их количество и в некоторой степени предсказать их свойства и способы разложения. Кейли, например, вычислил количество возможных изомеров углеводородов общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ с точностью до $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ были открыты все те изомеры, которые предсказывала теория. Ни в одном отдельном случае не было получено больше, чем указано теорией. Накопленный вес этого и подобных свидетельств в конечном итоге поставил доктрину химического строения на прочную основу.

Эта концепция получила большое распространение в результате применения Кекуле своих идей для объяснения химического строения группы веществ растительного происхождения, состоящих из эфирных масел, бальзамов, смол и продуктов их переработки, которые из-за их характерных запахов были известны химикам старшего поколения как *ароматические соединения*. Некоторые из них, такие как масло горького миндаля, бензоиновая камедь,

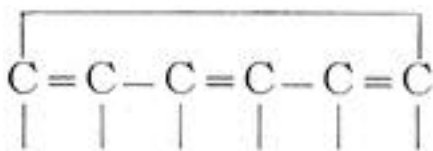
кумарин, масло грушанки, масло аниса, масло корицы, масло тмина, бальзам толу, фенол и некоторые из их производных, такие как бензол, анилин, салициловая кислота, коричная кислота, толуол, цимен, уже были исследованы с важными теоретическими результатами; но как класс им уделялось гораздо меньше внимания, чем производным большой группы гомологичных радикалов, исходным членом которой является метил. Конечно, частью доктрины Либиха — первооткрывателя бензоила — было то, что ароматические соединения также содержат специфические радикалы; но связь этих соединений с теми, которые мы сейчас называем алифатическими (жирными) соединениями, не была понята, хотя определенные аналогии были признаны.

В 1866 году Кекуле обратил внимание на следующие существенные особенности ароматических соединений: (1) Все ароматические соединения, даже самые простые, сравнительно богаче углеродом, чем соответствующий класс жирных (алифатических) соединений; (2) среди ароматических веществ, как и среди жирных соединений, существует множество гомологичных соединений; (3) простейшие ароматические вещества содержат по меньшей мере шесть атомов углерода; (4) все продукты разложения ароматических веществ демонстрируют определенное семейное сходство; основной продукт разложения содержит по меньшей мере шесть атомов углерода — *например*, бензол C_6H_6 , фенол C_6H_6O и т.д., Что, по-видимому, указывает на то, что все ароматические вещества содержат ядро или атомную группу, содержащую шесть атомов углерода. Внутри этого ядра атомы углерода находятся в более тесной связи или более плотной комбинации, из чего следует, что все ароматические соединения сравнительно богаты углеродом. Затем к этому ядру может быть добавлено больше атомов углерода в соответствии с теми же законами, которые управляют жирными соединениями. Таким образом, может быть объяснено существование гомологичных соединений.

Исходя из предположения, что углерод четырехвалентный и что его валентность постоянна, Кекуле показал, как, связывая вместе шесть атомов углерода чередующимися одинарными и двойными связями, можно оставить свободными шесть единиц сродства. Если мы предположим, что шесть атомов углерода присоединены друг к другу в соответствии с этим законом симметрии, мы получим группу, которая, рассматриваемая как *разомкнутая цепь*, содержит *восемь* ненасыщенных единиц сродства:



Делая дальнейшее предположение, что два атома углерода на концах цепи связаны друг с другом на одну единицу сродства каждый, получается *замкнутая цепь* (симметричное кольцо), которая теперь содержит *шесть* ненасыщенных единиц сродства:

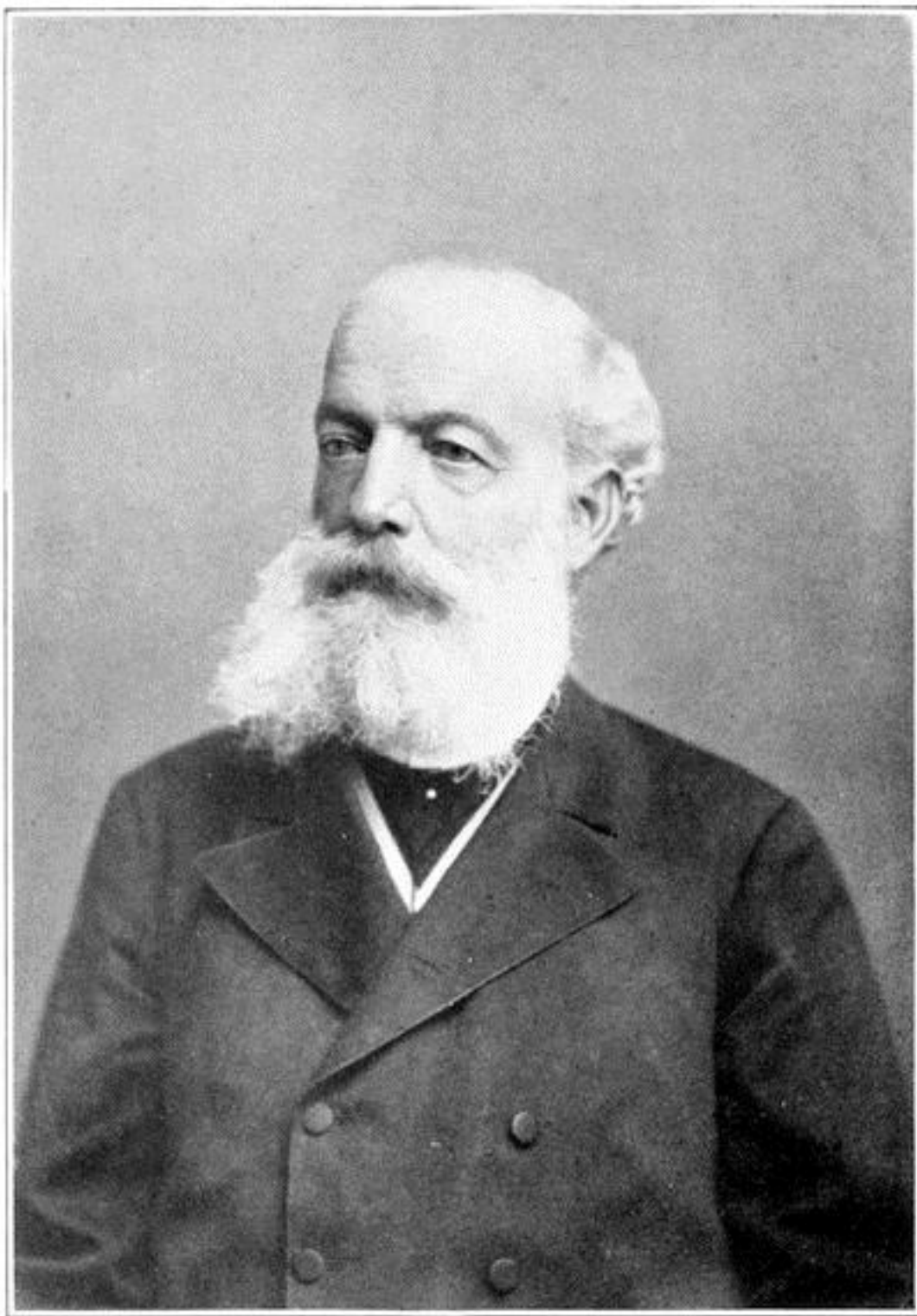


Из этой *замкнутой цепи* образуются все вещества, обычно обозначаемые как “ароматические соединения”. Можно предположить, что у них есть общее ядро: это замкнутая цепь C_6A_6 , где А обозначает ненасыщенное сродство. Шести сродствам этого ядра могут удовлетворять шесть

одновалентных элементов. Они также могут, полностью или частично, удовлетворяться одним сродством поливалентных элементов, причем последние обязательно приводят с собой в соединение другие атомы, образуя таким образом одну или несколько боковых цепей, которые, в свою очередь, могут быть удлинены добавлением других атомов.

Если каждая из свободных единиц заполняется атомом водорода, мы получаем бензол, который, как продемонстрировал Кекуле, становится центром, вокруг которого, можно сказать, вращается большая группа ароматических соединений. Бензол был открыт Фарадеем в 1825 году среди летучих жидкостей, конденсирующихся из нефти-газа, производимого компанией Portable Gas Company. Он уже сыграл заметную роль в развитии химической теории в связи с открытием изомерии. Теперь ей предстояло сыграть гораздо более важную роль: фактически стать прародительницей великого семейства веществ, имеющих не только теоретическую ценность, но и огромное экономическое значение.

Пределы этой работы исключают какие-либо попытки подробно проследить развитие концепции, которой Кекуле обогатил науку, или подробно остановиться на большом расширении бензолоидной или циклической химии, которое произошло в результате этого за последние сорок лет. Было сказано, что мемуары Кекуле о теории бензола являются самым блестящим научным предсказанием, которое можно найти во всем диапазоне органической химии. Конечно, после своего обнародования ему пришлось выдержать шквал критики; и вскоре армия энергичных работников была занята проверкой его достаточности и развитием богатой провинции, о которой он впервые сообщил. По мере умножения фактов Дьюаром, Ладенбургом и Клаусом были предложены другие статические формулы, но они не оказались более адекватными для объяснения фактов, поскольку они стали лучше поняты. Наблюдения, которые, казалось, противоречили теории Кекуле или которые, казалось, были недостаточно точно объяснены ею, в свете более полных знаний были показаны как согласующиеся с ней; и такие дополнительные доказательства согласия, таким образом, послужили укреплению ее позиций. Ее способность к развитию, действительно, как и в случае любой другой гипотезы первого ранга, является одним из ее кардинальных качеств. Это адекватно объясняет строение огромного числа производных, аналогии и отношения которых, без этого, остались бы неясными и во многих случаях непонятными. Симметричное распределение атомов углерода и водорода в молекуле бензола, предположенное Кекуле на косвенных основаниях, было установлено независимыми исследованиями Ладенбурга и других, а его кольцевая структура была продемонстрирована Байером и Перкином. В его поддержку могут быть приведены чисто физические доказательства, основанные на его термохимических и оптических характеристиках. Определения молекулярного объема и магнитного вращения его соединений дополнительно служат для подтверждения этого.



August Kekulé von Stradonitz.

Фридрих Август Кекуле родился в Дармштадте 7 сентября 1829 года. Окончив гимназию своего родного города, он в 1847 году поступил в Гиссенский университет с намерением стать архитектором. Привлеченный учением Либиха, он обратился к химии и работал с Уиллом над *амилсульфокислотой* и ее солями. В 1851 году он отправился в Париж, слушал лекции Дюма и

подружился с Герхардтом, чья *органическая природа* во многом сформировала его взгляды. Он стал ассистентом фон Планта, занявшись химией алкалоидов. Впоследствии он приехал в Лондон, работал под руководством Стенхауза и познакомился с Уильямсоном, находившимся тогда в самом разгаре своей научной деятельности. Здесь он открыл *тиоуксусную кислоту*. Именно в это время также начали формироваться его идеи в отношении структурной химии. Вернувшись в Германию, он поступил в Гейдельбергский университет в качестве *приват-доцента*, и у него был ученик Байер, который занялся изучением мышьякоорганических соединений. В 1858 году он опубликовал свою памятную статью “О строении и метаморфозах химических соединений и о химической природе углерода”, в которой он развил свои взгляды на связь атомов, из которых выросла наша система конституционных формул.

Непосредственным результатом написания этих знаменитых мемуаров стал звонок на химическую кафедру Гентского университета, где у Кекуле среди других студентов были Байер, Хюбнер, Кернер, Ладенбург, Линнеманн и Дьюар. Здесь он оставался девять лет, и здесь же опубликовал свой классический *труд “Основы организации химии”*. Годы, проведенные им в Генте, были самым продуктивным временем в его карьере, и именно там он разработал свою теорию бензола — концепцию, столь же плодотворную, как и его учение о связывании атомов. В 1867 году Кекуле был вызван в Бонн, чтобы возглавить недавно построенную лабораторию, спроектированную Хофманом. Хотя он продолжал работать, в основном в сотрудничестве со своими учениками, среди которых можно назвать Аншютца, Бернтсена, Торпа, Карнелли, Клайзена, Диттмара, Франшимонта, Ван Т. Хоффа, Джеппа, Шульца, Уоллаха и Цинке, его здоровье после 1876 года начало ухудшаться. Он умер 13 июля 1896 года.

* * * * *

Конечно, никакая статическая формула не может быть окончательным представлением состава бензола. Какой бы удобной и наводящей на размышления ни была такая формула, она может быть лишь переходной фазой в ее полной химической и физической истории. Кекуле рано осознал этот факт и предложил динамическую гипотезу, основанную на механической концепции валентности. Это, по его предположению, могло представлять количество контактов с другими атомами, которые вибрирующий атом испытывал в единицу времени. Два атома четырехвалентного углерода, каждый из которых связан одной объединяющей единицей, будут совершать четыре колебания, ударяясь друг о друга и о три других атома в единицу времени, в то время как одновалентный атом водорода совершает только одно колебание. Двусвязанный углерод дважды столкнется со своим соседним атомом, а также с двумя другими атомами в течение того же периода времени. Предположение о том, что атом углерода движется более быстро, чем атом водорода, однако, не подтверждается кинетической теорией. Другие динамические формулы были предложены Кнорром и Колли. Колли и Бали далее предположили, что полосы поглощения бензола, наблюдаемые в ультрафиолетовой части его спектра, указывают на синхронные колебания его молекулы из-за динамических изменений в создании и разрыве связей между несколькими парами атомов углерода, вызывающих колебания в бензольном кольце, сравнимые с колебаниями эластичного кольца в процессе расширения и сжатия.

* * * * *

Можно ожидать, что большая группа *эфирных масел*, содержащих углеводороды, сходные со скипидарным маслом, и классифицируемых под общим термином *терпены*, исходя из их

происхождения и способа возникновения, родственны по строению ароматическим соединениям; и так оно и оказалось. Терпены представляют собой изомерные углеводороды формулы $C_{10}H_{16}$. Они встречаются иногда поодиночке, иногда в смеси, в большом разнообразии растений, связанных с *сесквитерпенами* $C_{15}H_{24}$, и насыщенными кислородом веществами, такими как камфара, борнеол, ментол и т.д., Некоторые из которых давно известны и ценятся за их лекарственные свойства и техническое применение. Разъяснение их устройства потребовало мастерства многих работников в течение последних тридцати лет; но благодаря трудам Уоллаха, Байера, Перкина, Тиманна, Бредта, Комппы и других было получено представление об их природе и аналогиях. Это, по-видимому, все циклические соединения с определенными свойствами, которые связывают их с углеводородами алифатического ряда. *Пинен*, характерный компонент скипидарного масла, получаемый путем перегонки смолистых выделений многих видов сосен, существует в двух модификациях, отличающихся различиями в оптической активности, известных соответственно как *австрален*, содержащийся в американском, российском и шведском скипидаре, *итеребентен*, содержащийся в основном во французском скипидаре. Из их эмпирических формул, а также из их связи в природе может показаться, что терпены и *камфара*, состав которых, как впервые показал Дюма, $C_{10}H_{16}O$, должны быть тесно связаны по составу и что должно быть легко возможно осуществить их взаимное превращение. Состав камфары долгое время был одной из постоянных проблем органической химии, и за последние двадцать лет в разное время были предложены десятки формул для объяснения ее структуры. То, что он содержал бензольное ядро, по-видимому, доказывалось легкостью, с которой он выделял толуол, цимен и другие гомологи бензола. Первое реальное представление о его структуре было получено, когда Бредт установил состав *камфороновой кислоты*, $C_8H_{11}(CO_2H)_4$ — продукта окисления камфоры вместе с *камфорной кислотой*, который, как он обнаружил, распадается на триметилсукциновую кислоту и *изомасляную кислоту*, и структура которого была установлена Перкином и Дж. Ф. Торпом.

Результатом японской монополии стало значительное повышение цен на натуральную камфару; за последние десять лет они практически утроились. Это, естественно, стимулировало попытки получить это вещество синтетическим путем. *Искусственную камфару* теперь получают из *пинена* путем превращения углеводорода в борнилхлорид под действием соляной кислоты. Из этого получают *камфен*; при обработке ледяной уксусной кислотой образуется *изоборнилацетат*. При гидролизе он превращается в *изоборнеол*, который при окислении дает *камфару*, отличающуюся от природной разновидности только тем, что она оптически неактивна. Все так называемые ароматические соединения не обязательно являются циклическими системами, поскольку за последние несколько лет было признано, что некоторые из наиболее ценных натуральных отдушек, таких как роза, лаванда и цветы апельсина, лимонная трава, герань, иланг-иланг, нероли и т.д., обязаны своим характерным ароматом присутствию терпенов и камфоры, которые не являются строго бензолоидными или циклическими соединениями, а “разорванными кольцами”, ведущими себя как разомкнутые цепи или алифатические вещества. Исходя из прошлого опыта, можно с уверенностью заявить, что теперь, когда состав этих веществ понятен, их синтетическое получение в промышленном масштабе практически осуществимо. Открытие Кауром в 1844 году того, что *масло грушанки* по существу является метилсалицилатом, привело к его искусственному получению из синтетически полученной салициловой кислоты. Сэр Уильям Перкин в 1868 году осуществил синтез *кумарина*, ароматического вещества, содержащегося в перге и сене. Фиттиг и Мильк в

1869 году синтезировали *гелиотропин*, а в 1871 году Тиманн и Хаарманн синтетическим путем получили *ванилин*, характерное ароматическое вещество в стручке ванили, и наладили его производство в промышленных масштабах. Химическая природа характерных пахучих веществ, содержащихся в масле тмина, аниса, руты, корицы, гелиотропа, жасмина, фиалки, петрушки и т.д., в настоящее время установлена, и некоторые из них производятся промышленным способом. Искусственная эссенция фиалок, известная как *ионон*, приготовленная Тиманном в 1893 году и в настоящее время выпускаемая промышленным способом, похожа, но не идентична по структуре настоящему парфюму — *ирону*. То, что известно как *искусственный мускус*, представляет собой тринитробутил толуол. *Искусственное масло цветов апельсина* представляет собой метиловый эфир анраниловой кислоты.

В томе I. был дан краткий отчет о ранней истории большой и важной группы растительных продуктов, известных как *алкалоиды*. Многие из них уже давно ценятся за их мощное физиологическое действие. Поскольку все они содержат азот и, как правило, являются основными, Берцелиус, а впоследствии Либих и Хофманн считали их близкими по составу к аммиаку и классифицировали как амины. Первые экспериментальные доказательства их природы были получены Герхардтом, который обнаружил, что при обработке стрихнина и некоторых алкалоидов, относящихся к группе хинина, поташем получается масло, которое он назвал *хинолином* которое было признано Гофманом идентичным веществу, полученному в 1834 году Рунге из каменноугольной смолы и в то время известному как *клейкол*. Обнаружено, что при других способах обработки некоторые алкалоиды — *например*, никотин и конин - дают пиридин, основное вещество, обнаруженное Андерсоном в 1846 году в зловонном растворе, получаемом путем перегонки костей, и с тех пор обнаруженное в каменноугольной смоле. Другие из них — *например*, папаверин, наркотин и т.д. — Дают *изохинолин*, масло, также обнаруженное в каменноугольной смоле Хоогверффом и Ван Дорпом в 1885 году. Эти три вещества — *хинолин*, *изохинолин* и *пиридин* — составляют большое количество ядер в составе большого числа алкалоидов. Пиридин напоминает бензол тем, что является циклическим соединением, состоящим из пяти атомов углерода и одного атома азота. *Хинолин* относится к пиридину во многом так же, как *нафталин* относится к *бензолу*. Его можно получить синтетическим путем, как впервые показали Кенигс и Скрауп, а впоследствии Добнер и Фон Миллер, из производных бензола.

Изохинолин, изомерный *хинолину*, отличается от этого вещества положением атома азота. Он также был синтетически получен из производных бензола несколькими способами.

Среди встречающихся в природе пиридиновых алкалоидов можно назвать *пиперин*, содержащийся в черном перце, *иконин*, ядовитое вещество болиголова (*conium maculatum*). Последний алкалоид был получен синтетическим путем Ладенбургом в 1886 году; в том виде, в каком он был впервые получен, он отличался от природного продукта, обладающего способностью к декстрорации, тем, что был оптически неактивен. Ладенбург предположил, что синтетический препарат относится к природному соединению в том же отношении, в каком рацемическая кислота относится к винной кислоте, и что при обработке способом, использованным Пастером, рацемическая модификация конина может быть разделена на его декстро- и левокомпоненты. Было обнаружено, что это так; но теперь было обнаружено, что выделенный декстрокомпонент явно более оптически активен, чем чистая натуральная разновидность. На самом деле это была изомерная модификация — *изо-конин*. При нагревании до 300 ° он превращался в обычный конин, идентичный во всех отношениях природному

алкалоиду. Ладенбург также осуществил синтез пиперина путем конденсации пиперидина и пипериновой кислоты.

Никотин, алкалоид табака, был открыт Посселтом и Рейманом в 1828 году. Его состав был впервые установлен Пиннером, и он был синтетически получен Аме Пикте в 1904 году как неактивное вещество, способное расщепляться путем кристаллизации его тартратов до декстро- и левомодификации, последняя из которых была идентична той, что содержится в табачном листе.

Атропин и *гиосциамин* — ядовитые компоненты белладонны и белены - являются изомерными алкалоидами, первый из которых оптически неактивен, а второй обладает левовращающим действием. Атропин, по сути, является рацемической модификацией. Состав обоих алкалоидов известен, и теперь возможен их синтез.

Таким образом, могут быть указаны последовательные этапы:

1. *Синтез глицерина* (Фарадей, Кольбе, Мельсенс, Берхаве, Фридель и Сильва).
2. *Превращение глицерина в глутаровую кислоту* (Бертло и Де Лука, Каур и Хофманн, Эрленмейер, Лермантофф и Марковников).
3. *Превращение глутаровой кислоты в суберон* (Браун и Уокер, Буссингоу).
4. *Превращение суберона в тропидин* (Вилльштеттер).
5. *Тропидин к тропину* (Вильштеттер, Ладенбург).
6. *Синтез тропной кислоты* (Бертло, Фиттиг и Толленс, Фридель, Ладенбург и Рюгхаймер).
7. *Тропин и тропная кислота: атропин* (Ладенбург).

Алкалоид *кокаин*, содержащийся в листьях *erythroxylon coca* и используемый в настоящее время в качестве местного анестетика, был открыт Ниманом в 1860 году. Было показано, что он тесно связан с атропином по составу и в настоящее время был получен синтетическим путем в декстромодификации.

Алкалоиды *папаверин*, *наркотин*, *нарцин*, содержащиеся в опиуме, являются производными изохинолина, а также *берберин*, содержащийся в барбарисе обыкновенном (*berberis vulgaris*). Папаверин, содержание которого в опиуме составляет около одного процента, был впервые выделен компанией Merck в 1848 году. Его состав был установлен Гольдшмидтом. *Наркотин* является, после морфина, наиболее распространенным компонентом опия. Изучение продуктов его гидролиза и окисления, а именно *опиановой кислоты* и *котарнина*, оба из которых давно известны, показало его вероятную структуру. *Нарцин* тесно связан с наротином и действительно может быть получен из него путем соединения последнего алкалоида с йодистым метилом и обработки соединения едким калием. Состав *берберина*, который является одним из немногих известных цветных растительных алкалоидов, был разработан Перкином. Пока еще ничего определенного не известно относительно структуры наиболее важного и крупнейшего компонента опия, а именно *морфина*, или его аналогов *кодеина* и *тебаина*. Гримо, однако, в 1881 году превратил морфин в кодеин путем обработки йодистым метилом и поташем; следовательно, два алкалоида находятся в соотношении, несколько

подобном тому, в котором нарцин находится по отношению к наркотину. Нет почти никаких сомнений в том, что эти три алкалоида очень тесно связаны и что знание строения одного из них немедленно прояснило бы структуру других. Вероятно, это производные фенантрена.

Хинин и *цинхонин*, наиболее важные из алкалоидов хинного дерева, являются соединениями хинолина и тесно связаны по строению. Но многочисленные попытки разгадать их структуру до настоящего времени не дали никаких определенных результатов.

ГЛАВА IX

Стереои́зомерия: стереохимия

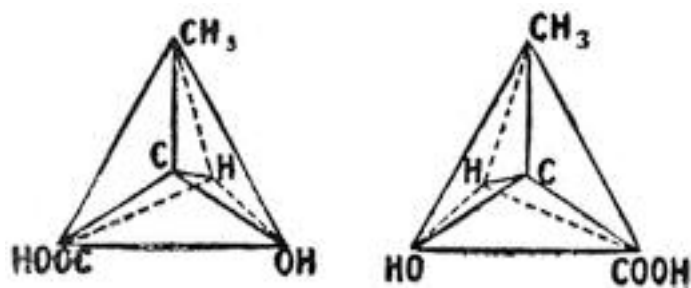
Можно сказать, что первые попытки пролить свет на внутреннюю структуру молекулярных группировок датируются работой Био по поляризации. В 1815 году Био, ученик Малюса, сделал замечательное открытие, что ряд встречающихся в природе органических соединений — *например*, сахар, винная кислота, скипидарное масло, камфара и т.д. - являются *оптически активными*, то есть поворачивают плоскость поляризации в ту или иную сторону. Это свойство ранее наблюдалось у кварца, и предполагалось, что оно связано с кристаллическим характером этого вещества. Био, однако, указал, что случай со скипидарным маслом, которое является жидкостью, и случаи с другими веществами в растворе показали, что кристаллический характер не имеет необходимой связи с этим явлением, но что он должен зависеть от внутреннего или молекулярного расположения оптически активного вещества.

В 1844 году Мичерлих, который первым продемонстрировал связь между атомным строением и кристаллической формой, обратил внимание на тот факт, что соли изомерных модификаций винной кислоты, изученные Берцелиусом, хотя и обладают одинаковым химическим составом, одинаковой кристаллической формой, с одинаковыми углами двоякого преломления и, следовательно, одинаковыми углами между их оптическими осями, тем не менее ведут себя совершенно по-разному в отношении своей оптической активности: растворы тартратов вращают плоскость поляризации, тогда как растворы рацематов неактивны. В 1848 году это замечательное обстоятельство привлекло внимание Луи Пастера, молодого человека, который только что закончил свой курс в Нормальной школе в Париже и работал ассистентом Бальяра, первооткрывателя элемента брома. Пастер, исследуя кристаллы двух форм винной кислоты и некоторых их солей, обнаружил присутствие на некоторых из них определенных граней — так называемых полуэдрических граней, — которые до сих пор не были распознаны, но были похожи на грани, которые Хауи наблюдал на кварце. Хауи фактически разделил кристаллы кварца на два класса — правосторонние и левосторонние, в зависимости от стороны, на которой находились эти грани. Формы были, как это называется, энантиоморфными. Био, более того, обнаружил, что некоторые кристаллы кварца, ограниченные параллельно оси, поворачивают плоскость поляризации вправо, тогда как другие поворачивают ее влево; и Гершель предположил, что эти явления, вероятно, связаны, и так и оказалось.

Помня о наблюдении Гершеля, Пастер обнаружил, что кристаллы некоторых оптически активных тартратов имеют полуэдрические грани, тогда как у соответствующих рацематов от них не осталось и следа. Однако при перекристаллизации рацематов было замечено, что образовались два набора кристаллов — энантиоморфных форм — первый набор кристаллов, имеющих полуэдрические формы с правой стороны, а второй набор - с левой. Формы, на самом деле, были настолько взаимосвязаны, что одна казалась, как если бы это было отражение другой в зеркале. Когда растворы этих кристаллов были исследованы, было обнаружено, что один набор вращается вправо, другой в равной степени влево. Правовращающая соль давала обычную винную кислоту; соответствующая левовращающая кислота представляла собой доселе неизвестную модификацию: две вместе, в равных пропорциях, составляли рацемическую кислоту.

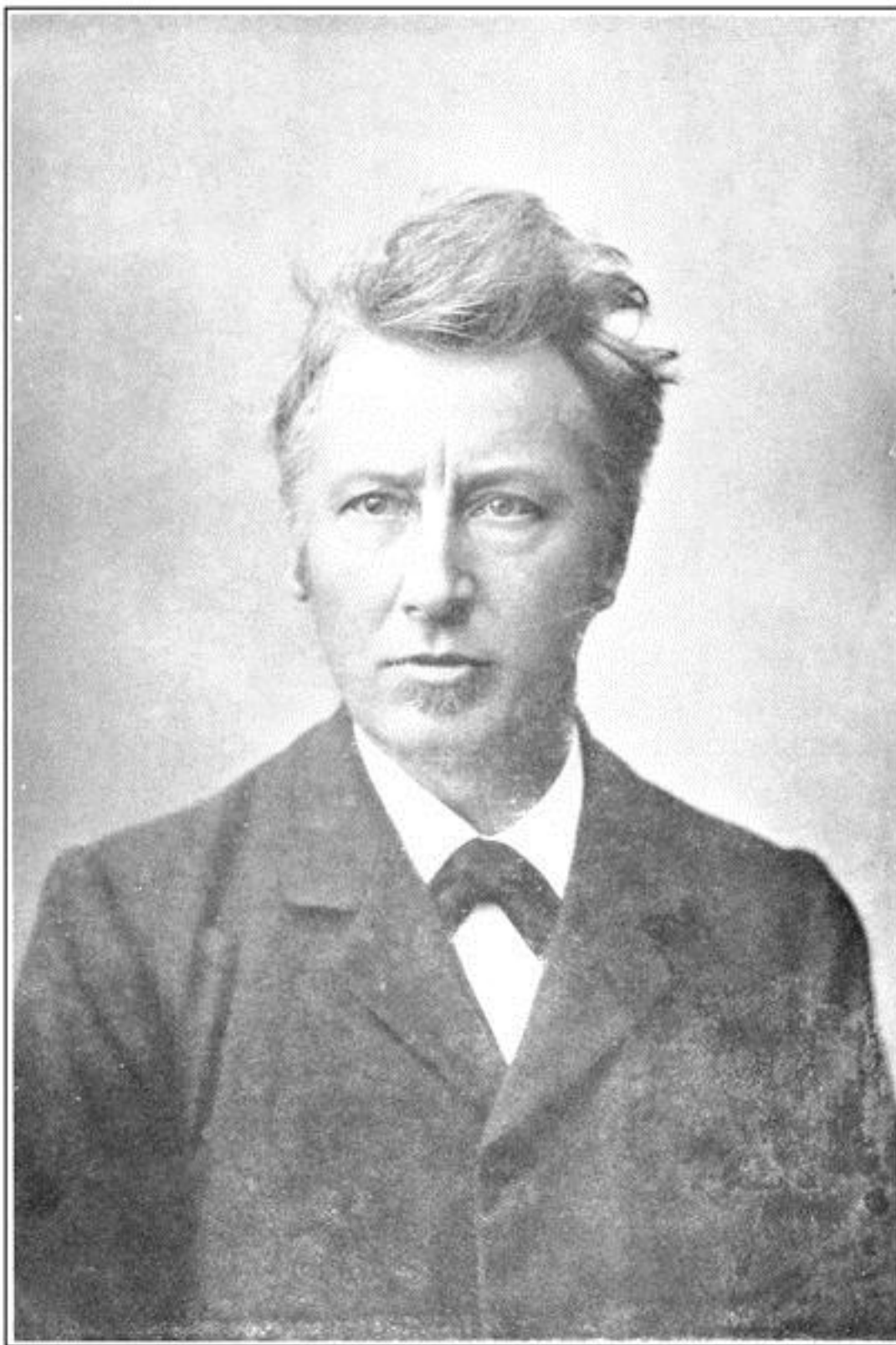
В 1863 году Вислиценус опубликовал замечательные мемуары о синтезе молочной кислоты. Кислота, содержащаяся в кислом молоке, была открыта Шееле в 1780 году. В 1807 году Берцелиус обнаружил аналогичную кислоту, названную *сарколактической*, в мышечном соке; Либих ошибочно предположил, что она идентична кислому молоку. Были известны другие формы молочной кислоты, структурный характер которых не поддавался объяснению с помощью существующих гипотез. Вислиценус пришел к выводу, что их различия могут быть вызваны только различным расположением их атомов в пространстве.

В 1874 году концепция группировки атомов получила замечательное развитие благодаря публикации двух мемуаров — одного Ван Т. Хоффа, а другого Ле Беля, — которые помогли связать молекулярную структуру с оптической активностью. Сосредоточив свое внимание на соединениях углерода, они пришли к выводу, что все оптически активные вещества содержат по крайней мере один многовалентный атом, объединенный с другими атомами или группами таким образом, чтобы образовывать в пространстве несимметричное расположение. Ван т Хофф рассматривал атом углерода как занимающий центр тетраэдра, к вершинам которого были направлены его валентности. Если к этим вершинам прикреплены разные группы, структура становится *асимметричной* и оптически активной. Две формы молочной кислоты, например, могут быть представлены следующими пространственными формулами:



При рассмотрении фигур будет видно, что одна является формой изображения другой, и, независимо от того, как они повернуты, они не могут накладываться друг на друга; они правосторонние и левосторонние, или, как это называется, энантиоморфы.

Нет принципиального различия между гипотезой Ван т Хоффа и Ле Беля относительно влияния асимметрии на оптическое поведение. Ле Бель рассматривает эффект асимметрии просто как необходимое следствие присутствия четырех разнородных группировок и независимо от валентности и геометрической формы молекулы.



Jacobus Henricus Van 't Hoff.

Пастер предположил, что каждая жидкость или твердое вещество в растворе, проявляющее оптическую активность, если оно поддается кристаллизации, будет иметь полуэдрические

границы; но в целом это не было установлено. Кроме того, не всегда бывает так, что оптически активное вещество в растворе является таковым в твердом состоянии. Наконец, оптическая активность может быть скрытой даже в асимметричных углеродных соединениях, если декстро- или левомодификации присутствуют в равных пропорциях, как в рацемической кислоте. Такие соединения на самом деле называются “рацемическими”, или *рацемоидами*; и иногда они могут быть разделены кристаллизацией, как в методе Пастера с тартратами; или, как показал Пастер, действием рацемоида на другое оптически активное вещество; или, наконец, использованием специфического действия (специфической ассимиляции) организмов — так называемый биохимический метод Пастера.

Физиологический факт, представляющий большой интерес, заключается в том, что поведение энантиоморфов по отношению к животному организму часто заметно отличается. Установлено, что левовинная кислота, вводимая морским свинкам, в два раза ядовитее декстрокислоты; декстроспарагин обладает сладким вкусом, но левоаспарагин безвкусен; левоникот более ядовит, чем декстроалкалоид.

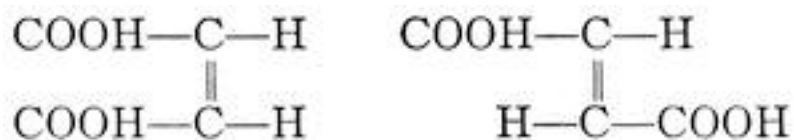
Также было обнаружено, что ферменты, известные как *энзимы*, обладают способностью к селекции, по-разному реагируя на различные оптически активные модификации одного и того же вещества. Часто наблюдается, что оптически активное вещество может стать неактивным путем превращения половины вещества в его энантиоморф. Эта операция была впервые проведена Пастером и может быть осуществлена путем нагревания вещества, либо отдельно, либо с водой, под давлением. Действительно, иногда наблюдается, что это происходит при обычной температуре (*авторасцветка*).

Нередко обнаруживается, что под действием различных реагентов производные оптически активного вещества меняют направление своей оптической активности. Действительно, таким образом, один энантиоморф может быть преобразован в другой. Таким образом, *левоментол* может быть преобразован в *декстромодификацию* обработкой серной кислотой.

Вращательная способность вещества часто изменяется в зависимости от характера его растворителя и зависит от температуры и концентрации раствора. Ландольт и Аудеманс обнаружили, что специфическое вращение разбавленных растворов тартратов и солей активных алкалоидов не зависит от природы присутствующего соответственно основания и кислоты - факт, который находит свое объяснение в теории электролитической диссоциации. Уже несколько лет назад было известно, что удельный вес растворов определенных сахаров меняется со временем, иногда являясь меньше, а иногда и больше исходного количества. Это явление теперь известно как *мультиротация*, или *мутаротация*. По-видимому, это связано с изменением конфигурации молекул.

Существует особый случай стереоизомерии, отличный от случая оптической изомерии и структурной изомерии (которыми до сих пор занимались только мы), который был предсказан Ван Т. Хоффом в его замечательной работе "*Химия пространства*", опубликованной в 1877 году, заслуживающей внимания как первая серьезная попытка разобраться с проблемой пространственного группирования молекул, предвосхищенная Волластоном, Берцелиусом и, действительно, всеми ранними философами-мыслителями, принявшими атомную теорию. Упомянутая сейчас особая форма стереоизомерии, которая была более подробно исследована Вислиценусом, называется *геометрической изомерией*; возможно, это недостаточно описательный термин, поскольку в целом все формы изомерии на самом деле являются

случаями геометрической изомерии. Примеры этого можно встретить среди изомерных кислот, существующих в виде глицеридов в некоторых жирах, в коричной кислоте, встильбене и его производных и т.д. Впервые это было обнаружено в *малеиновой* и *фумаровой кислотах*— изомерных кислотах эмпирической формулы $C_2H_2(COOH)_2$, полученных перегонкой яблочной кислоты, характерной кислоты, которая содержится в яблоках и других фруктах, а также в некоторых других продуктах растительного происхождения. Эти кислоты могут быть представлены следующими пространственными формулами:



Малеиновая кислота.

Фумаровая кислота.

которые не проявляют асимметрии и, следовательно, возможности оптической активности или энантиоморфных модификаций.

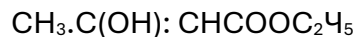
В случае малеиновой кислоты будет видно, что одни и те же группы (COOH или H) представлены на одной стороне молекулы — другими словами, они расположены симметрично в плоскости, - тогда как в фумаровой кислоте они расположены по диагонали или аксиально симметричны. Изомеры первого случая классифицируются как *маленоидные* или *цис*-формы, в то время как изомеры последнего называются *фумароидными* или *транс*-формами.

Вещества указанного характера, как правило, с большей или меньшей легкостью преобразуются друг в друга; они подвержены тому, что называется *геометрической инверсией*. Таким образом, фумаровая кислота может быть легко превращена в малеиновую кислоту при нагревании; хлорид малеина постепенно превращается в хлорид фумаровой кислоты при обычных температурах. Солнечный свет, или определенный растворитель, или присутствие какого-либо вещества, действующего как катализатор, могут повлиять на инверсию. *Цис* и *транс* изомерия встречается также среди циклических соединений; она встречается среди терпенов; и некоторые алкалоиды, такие как, например, кокаин, проявляют ее.

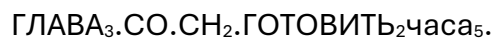
Хотя доктрина стереохимии была впервые сформулирована в случае углерода и, действительно, какое-то время ограничивалась исключительно соединениями, в которых углерод был ядерным элементом, нет *априорной* причины, по которой это явление должно быть настолько ограниченным. Ван т Хофф, на самом деле, в 1878 году обсуждал этот вопрос применительно к соединениям азота. Стереοизомерные производные азота были впервые получены Виктором Мейером и его учениками, и с тех пор стереохимия азота оказалась очень плодотворной областью исследований, особенно в руках Гольдшмидта, Бекмана, Ханча и Вернера, Ле Бела, Ладенбурга, Бамбергера, Киппинга, Х. О. Джонса, Поупа и других. Стереохимия азота отличается от стереохимии углерода, поскольку изменение валентности играет гораздо более важную роль в случае азота, чем до сих пор наблюдалось в случае углерода; пространственное представление трехвалентного атома азота отличается от пространственного представления пятивалентного атома. Ле Белью в 1891 году удалось получить оптически активный азотный энантиоморф с помощью применения биохимического метода Пастера. С тех пор оптически активные соединения были получены Поупом, Пичи и Х. О. Джонсом. Поуп и Пичи также

получили оптически активные соединения серы, селена и олова; а Киппинг получил асимметричное соединение кремния.

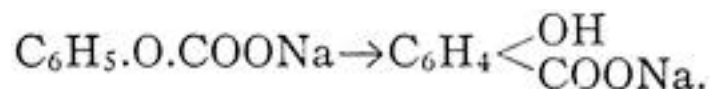
В 1863 году Гютер и, независимо друг от друга, Франкленд и Дуппа сделали известным существование *ацетоуксусного эфира*. Гейтер назвал это соединение *этилдиуксусной кислотой*—



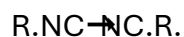
Франклендом и Даппой было принято решение, что это *ацетонкарбоновая кислота*—



Существенное различие в этих формулах, как указывают соответственно два названия, состоит в том, что первое подразумевает, что сложный эфир имеет кислотный или гидроксильный характер, что подтверждается образованием характерных солей; другое, что он содержит группу CO, что подтверждается образованием ацетона и обычными реакциями кетонов. Попытка установить состав этого вещества вызвала много споров и, поскольку было обнаружено, что оно очень реактивно, привела к большому количеству противоречивых экспериментальных работ. Конечным результатом было показать, что обе формулы верны: во время реакции сложный эфир иногда является гидроксильным, в других случаях кетоновым, или, используя терминологию Брюля, иногда он имеет *енольную* форму, в других случаях — *кето* форму. Впоследствии было обнаружено, что другие вещества ведут себя таким же образом. В 1885 году этот вопрос обсуждался Лааром, который предложил термин *таутомерия* (ταὐτό, то же самое; μέρος, часть) для обозначения того факта, что одно и то же вещество может иметь структурные формулы, изменяющиеся в зависимости от условий реакции и миграции определенных его атомов внутри молекулы. За последние двадцать лет было открыто большое количество примеров подобного рода. Установлено, что они встречаются не только среди алифатических веществ, но и в циклических и гетероциклических соединениях. Теперь мы знаем, что такие межмолекулярные изменения могут происходить в результате миграции любого из элементов или групп, присутствующих в молекуле. Таким образом, если ограничиться простыми и хорошо известными примерами, то превращение фенолкарбоната натрия в салицилат натрия, открытое Кольбе, обусловлено переходом атома водорода из остатка бензола в кислород, таким образом:



Превращение нитрилов в цианиды при нагревании происходит за счет переноса алкильного радикала от атома азота к углероду—



Алкильные группы также могут переноситься от кислорода к азоту; радикал может отделяться от атома углерода и перемещаться к атому азота; радикалы в циклических соединениях могут переноситься от боковых цепей к ядру и т.д.

Фактически, это явление в настоящее время стало настолько общим, что возникли серьезные сомнения в единообразной ценности вывода структурной формулы вещества на основе

изучения продуктов его разложения или природы его производных из-за быстроты, с которой может происходить таутомерия. Изменение может быть вызвано изменением температуры, самим реагентом, действием растворителя или присутствием катализатора, то есть вещества, которое *очевидно* не играет никакой роли в метаморфозе. Следовательно, ценность конкретных реагентов как ключей к определению строения значительно снижается, поскольку результаты могут быть неоднозначными. К счастью, значительное расширение в последние годы применения физических методов значительно расширило наши возможности понимания молекулярной структуры; и исследования Брюля по преломлению и дисперсии, Перкина по магнитному вращению, Ханча по электропроводности, Лоури по растворимости, Лоури и Э. Ф. Армстронга по оптической активности, Кнорра и Финдли по температурам плавления и, наконец, Хартли, Добби, Лаудера, Бали и Деша по спектрам поглощения в совокупности предоставили ценную информацию о молекулярной структуре. механизм изомерного изменения основан на динамических соображениях.

Место не позволяет более подробно рассмотреть тему стереохимии; и некоторые вопросы, относящиеся к ней, как, например, явления, классифицируемые под термином *стерическая помеха*, должны быть оставлены без внимания. Этот термин относится к препятствию, которое определенные группы или особое распределение в пространстве определенных атомов оказывают на ход или степень реакции, как, например, гидролиз или этерификация и т.д. Влияние особых группировок на замедление химических изменений, по-видимому, хорошо установлено, но всеобъемлющая теория на этот счет пока невозможна. До тех пор, пока не появится такая теория, динамическая теория стереохимии будет неполной.

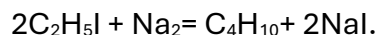
ГЛАВА X

Органический синтез: Конденсация: синтез жизненно важных продуктов

В самом широком смысле термин “синтез”, используемый в органической химии, означает образование соединений углерода либо из составляющих их элементов, либо из групп молекул различного состава. Одно время этот термин ограничивался случаями, когда органическое соединение получали из неорганических материалов или из комбинаций, которые сами по себе могли быть образованы из их элементов; но в последнее время он в значительной степени утратил это ограниченное значение. В то же время была предпринята попытка обозначить специальными терминами определенные классы синтетических реакций. Таким образом, о частном случае образования органического соединения путем объединения двух или, возможно, более молекулярных группировок в настоящее время часто говорят как *о конденсации*.

Органическая химия получила значительное развитие благодаря тому, что время от времени открывались специальные реагенты и особые типы реакций, которые показали себя способными к широкому применению. Таковым, например, было открытие Франклендом в 1852 году цинкэтила - первого из металлоорганических соединений и типа ряда веществ, имеющих

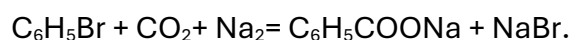
большое теоретическое значение и имеющих большую практическую ценность из-за их реакционной способности. Они привели к синтезу парафинов, вторичных и третичных спиртов и кетонов. Несколько лет спустя Вюрц представил использование металлического натрия в качестве конденсирующего агента и показал, таким образом, как углеводород *бутан* может быть получен из йодистого этила:



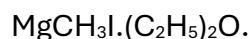
Тот же самый агент был использован Фиттигом в 1863 году при осуществлении синтеза гомологов бензола путем воздействия йодистого алкила на бромбензол:



Подобным образом Кекуле в 1866 году получил бензойную кислоту действием двуокиси углерода на бромбензол:



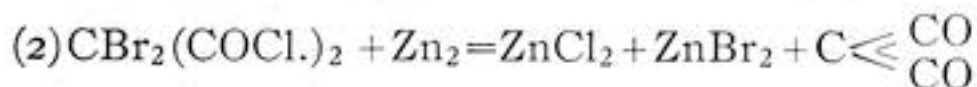
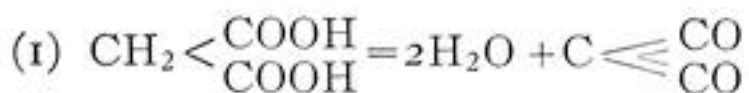
Готовность, с которой сейчас можно получать магний, главным образом в результате усилий Зонштадта по развитию металлургии, привела к его применению, по предложению Барбье, в 1899 году вместо цинка. Особая форма соединения магния, используемая сейчас в качестве реагента, была получена Гриньяром в 1900 году и известна под его именем. Его получают путем приведения эфирного раствора алкилиодида или бромида в контакт с магнием, когда металл растворяется, образуя, в случае йодистого метила,



Реактив Гриньяра показал себя чрезвычайно реакционноспособным, и с его помощью было осуществлено множество конденсаций углеводородов, спиртов, альдегидов, кислот, кетонов, амидов и дополнительных соединений.

Другими ценными реагентами для конденсации являются ацетоуксусный эфир, амальгама натрия, содаид, этюксид натрия, диметилсульфат, хлорид цинка, хлорид алюминия, плавный едкий калий, хлористый водород, фенилгидразин, перекись водорода в присутствии соли железа (реагент Фентона), аммиак и различные амины. Применение этих реагентов привело к открытию множества новых соединений, способ происхождения которых послужил для выяснения их строения.

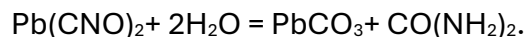
Подавляющее большинство органических синтезов, особенно когда они начинаются с использования неорганических материалов, состоят в переходе от простых молекулярных группировок к сложным с помощью процессов конденсации. Интересный пример обратного процесса можно увидеть при получении *субоксида углерода*, или *карбонильного углерода*, C_3O_2 , получаемого из различных малонильных соединений, но наиболее удобно получаемого действием оксида фосфорной кислоты на малоновую кислоту при пониженном давлении или обработкой эфирного раствора диброммалонилхлорида цинком:



Субоксид углерода представляет собой бесцветную, чрезвычайно подвижную, преломляющую свет ядовитую жидкость sp. gr. 1.11 с сильным и специфическим запахом. Он кипит при температуре 7 ° и замораживается при -107°. Он стабилен только при низких температурах; при обычных температурах он полимеризуется до красного твердого вещества, которое растворяется в воде, образуя раствор цвета эозина. При 100 ° изменение происходит почти мгновенно. Субоксид углерода легко воспламеняется, горит синим, но дымным пламенем: $\text{C}_3\text{O}_2 + 2\text{O}_2 = 3\text{CO}_2$. Его низкая температура кипения и высокая величина молекулярного преломления и дисперсии, его общее сходство с металлическими карбонилами и кетонами и т.д. Указывают на то, что этот замечательный оксид углерода, по всей вероятности, является ангидридом малоновой кислоты. Действительно, под действием воды он вновь превращается в малоновую кислоту.

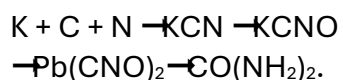
С принципиальной точки зрения и рассматриваемый как химическая операция, синтез жизненно важных продуктов ничем не отличается от синтеза любой другой группы органических соединений; и особый интерес и даже изумление, когда-то вызванные искусственным получением таких продуктов, в значительной степени угасли. Синтетическое производство некоторых веществ, о которых ранее было известно, что они образуются только в результате жизнедеятельности животного или растения, уже упоминалось вскользь. Но, возможно, было бы удобно рассмотреть вопрос об искусственном получении этой группы тел более всесторонне и в качестве подраздела этой главы, посвященной органическому синтезу, поскольку их получение такими средствами составляет фазу в развитии химии и, несомненно, оказало глубокое влияние на научную мысль и на философскую и даже теологическую доктрину. За последние пятьдесят или шестьдесят лет химики получили возможность получать активные вещества или характерные продукты многих растений и животных. Он создал вещества, которые раньше считались способными образовываться только в результате самого процесса жизни. Он приготовил соединения, которые одно время считались возможными только в результате изменений в организованной материи после смерти.

Со времени эпохального открытия Велера, о котором уже упоминалось⁴ *мочевина* была получена синтетическим путем с помощью многих реакций, в частности, Реньо и Натансоном путем воздействия аммиака на карбонилхлорид, а Басаровым и Декстером - из карбамата аммония. Оба эти вещества могут образовываться прямо или косвенно из своих элементов. Его также можно получить гидролизом цианата свинца:



⁴Том I., стр. 163.

Последовательными этапами его производства из неорганических материалов этим методом являются:



С мочевиной в качестве продуктов метаболизма связаны *мочевая кислота, ксантин и сарцин*. Впервые мочевина была искусственно преобразована в мочевую кислоту Горбачевским, а ее синтез осуществили Беренд и Рузен. Близкими по химическому составу к этим веществам являются *теобромин* и *кофеин*, соответственно, характерные вещества какао (плоды *theobroma cacao*); а также кофе, чая, мате (листья *парагвайского илекса*); “гуараны”, получаемой из семян южноамериканского растения *paullinia sorbilis* ореха кола из Центральной Африки. Штрекер в 1860 году показал, как теобромин может быть преобразован в кофеин; а Эмиль Фишер аналогичным образом преобразовал ксантин в теобромин. С тех пор сам ксантин был получен искусственным путем. Теперь кофеин может быть получен из его элементов путем серии превращений, выполняемых чередой химиков, следующим образом:

1. Углерод и кислород дают окись углерода.—*Пристли, Крукшенк*.
2. Оксид углерода и хлор дают карбонилхлорид.—*Дж. Дэви*.
3. Карбонилхлорид и аммиак дают мочевины.—*Натансон*.
4. Мочевина дает мочевую кислоту.—*Горбачевский; Беренд и Рузен*.
5. Мочевая кислота дает ксантин.—*E. Fischer*.
6. Ксантин дает теобромин.—*Strecker*.
7. Теобромин дает кофеин.—*E. Fischer*.

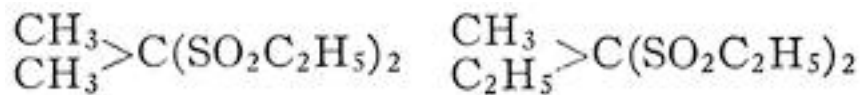
Синтетический теобромин в настоящее время производится в больших масштабах и вводится в виде соединения соды в сочетании с ацетатом натрия в медицину в качестве мочегонного средства под названием агурин. Синтетический кофеин также получают в промышленных масштабах из мочевой кислоты с использованием метилксантинов. Тесная связь ксантина с мочевой кислотой имеет большое физиологическое значение, поскольку нет никаких сомнений в том, что ксантиновые основания являются наиболее важными источниками мочевой кислоты в организме.

В этой связи можно сослаться на большое количество синтетических органических продуктов, которые были внедрены в медицину за последние несколько лет. Исследование состава алкалоидов во многих случаях показало, какой конкретной молекулярной группе в основном обусловлено физиологическое действие препарата, и это привело к получению веществ, содержащих эти группы, но не обязательно существующих в виде натуральных продуктов. Среди них можно упомянуть *антипирин*, производное группы пиразолов, открытое Кнорром в 1883 году, и в 1899 году было произведено свыше 17 000 кг этого вещества приблизительно стоимостью 35 000 фунтов стерлингов. Это вещество представляет собой *фенилдиметилпиразолон*.

Ацетанилид $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.COCH}_3$, производное анилина, было открыто Герхардтом в 1853 году. *Фенацетин* является производным *пара*-аминофенола:

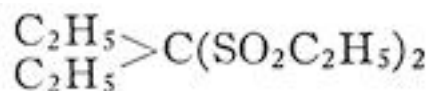


За последние годы в разное время было введено огромное количество синтетических снотворных средств — например, *хлоралгидрат*, *веронал*, *сульфонал*, *трионал* и *тетронал* и т.д. Три названных последними вещества тесно связаны, как указано в следующих формулах:



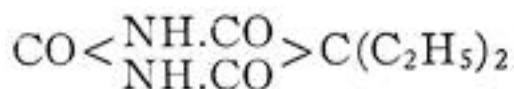
Сульфонал.

Трионал.



Четырехгранный.

Сульфонал получают окислением вещества, получаемого комбинацией ацетона и этилмеркаптана. *Веронал* представляет собой этиловое соединение барбитуровой кислоты, получаемое конденсацией мочевины и диэтилмалонилхлорида:



Веронал.

Предпринимались попытки связать физиологическое действие местных анестетиков с определенными конституциональными группами, как, например, у кокаина; и это привело к введению в медицину таких веществ, как *кортоформы*, *нирванин*, *стованин*, *алихин*, *новокаин* и *адrenalин*. Адреналин, используемый в сочетании с кокаином, зарекомендовал себя как наиболее ценный агент, вызывающий так называемую *поясничную анестезию*, при которой большие участки нижней половины тела могут стать совершенно нечувствительными к боли.

Изучение гнилостных изменений белковых веществ животного происхождения, вызванных деятельностью микроорганизмов, выявило существование ряда основных азотистых соединений, некоторые из которых очень ядовиты. Сельми классифицировал их под общим названием *птомайны* (πτῳμα, труп). Бригер обнаружил, что тифозная палочка выделяет ядовитое вещество — *тифотоксин*, и что палочка столбняка образует высокотоксичное основное вещество — *тетанин*. Однако все птомаины не ядовиты. Некоторые из них, такие как *холин* (χολῆ, желчь), первоначально обнаруженный Стреккером в желчи, мозге, яичном желтке, а теперь обнаруженный среди продуктов гниения мяса и рыбы, были известны в течение некоторого времени. Холин был впервые синтетически получен компанией Wurtz. *Нейрин* (νεῦρον, нерв), производное вещества головного мозга, родственен холину и легко превращается в него, но отличается от него тем, что является очень ядовитым. Он был синтезирован Хофманом и Байером. Другой из так называемых трупных алкалоидов — *кадаверин* — был синтетически получен Ладенбургом. Шмидеберг и Копп выделили ядовитый компонент гриба *agaricus muscarius*, который они называли *мускарин*. Это происходит с холином, из которого его можно легко получить, среди продуктов гниения плоти, а также во многих грибах.

Синтез алкалоидов *кониина*, *атропина*, *кокаина*, *пиперина* и *никотина* уже упоминался⁵, а также синтез *ванилина*, ароматической основы высушенных ферментированных стручков некоторых орхидей; *кумарины*, ароматической основы перхоти и бобов тонка; *салициловой кислоты*, *масла грушанки*, *горчичное масло*, *масло горького миндаля* и *камфара*. *Уксусная*, *янтарная*, *винная* и *лимонная кислоты* также были получены искусственным путем и действительно могут быть созданы из их элементов.

5С. 133.

Ни один синтез последних лет не вызвал более широкого интереса, чем синтез *ализарина*, впервые осуществленный Греббе и Либберманом в 1868 году. Его успешное промышленное производство сэром Уильямом Перкином в этой стране и компанией Саго в Германии произвело не что иное, как революцию в одной из наших ведущих отраслей промышленности и полностью уничтожило основные товары торговли Франции, Голландии, Италии и Турции. Для получения ализарина антрахинон обрабатывают серной кислотой, а полученный продукт сплавляют со щелочью и хлоратом калия.

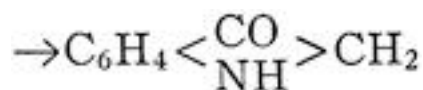
Замечательные промышленные результаты, связанные с синтетическим получением этого продукта из марены, естественно, привели к попыткам искусственного получения других важных растительных красителей, в частности *индиго*. Синтетическое получение индиго было достигнуто совместным трудом многих химиков, в частности Байера, Хойманна и Хейманна, и в настоящее время это вещество получают в промышленных масштабах. Отправной точкой является *нафталин*, получаемый из каменноугольной смолы. Это превращается в *фталевою кислоту*, которая затем превращается в *фталимид*. Последнее названное вещество превращается в *антраниловую кислоту*, которая при обработке монохлоруксусной кислотой превращается в *фенилглицин-орто-углекислоту*. При плавлении его с едким поташем получается *индоксильная кислота*, которая превращается в *индоксил*, а оттуда в *индиго*.

Другой метод заключается в обработке натриевой соли фенилглицина содамидом, в результате чего сразу же получают *индоксил*, а при конденсации получают *синий индиго*:

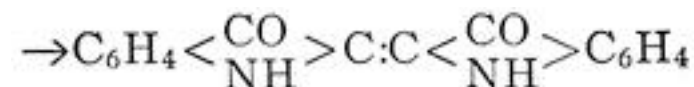


Натриевая соль фенилглицина.

Содамид.



Индоксил.



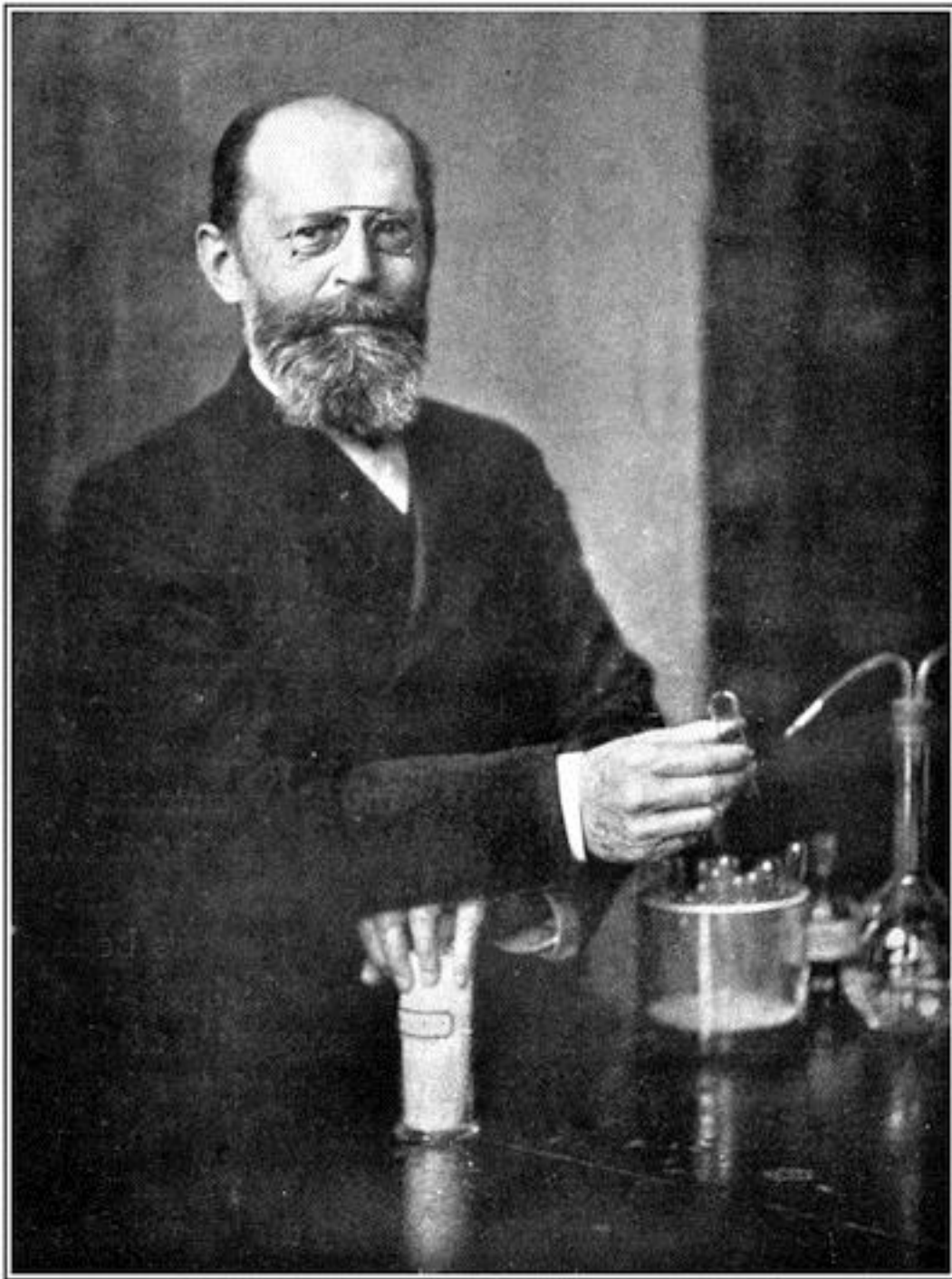
Синий цвет индиго.

Фенилглицин получают действием монохлоруксусной кислоты на анилин, который, в свою очередь, получают нитробензолом из бензола. Поскольку бензол может быть получен синтетическим путем путем конденсации ацетилена, который может быть получен прямым

соединением углерода и водорода при высокой температуре, теоретически возможно получить синий индиго из неорганических материалов.

Синтетический синий индиго был выпущен на рынок в 1897 году, что почти мгновенно повлияло на производство и цену натурального сорта, и на сегодняшний день производство бенгальского индиго упало более чем на пятьдесят процентов. В 1902 году количество натурального продукта, вероятно, не превышало трех миллионов килограммов, тогда как в том же году производство синтетического индиго превысило пять миллионов килограммов. До появления искусственной разновидности цена чистого синего индиго колебалась от шестнадцати до двадцати шиллингов за килограмм; к концу 1905 года она упала до семи или восьми шиллингов. Следует также упомянуть *тио-индиго красный* и производные *тионафтена*, некоторые из которых обещают стать важными красителями. В последние годы значительное значение приобрели так называемые *сернистые красители*. Место не позволяет более полно рассмотреть развитие производства искусственных органических красителей. Эта отрасль зародилась в Англии, но в настоящее время в основном развивается в Германии. О его важности можно догадаться из того факта, что стоимость производства в настоящее время составляет не менее 12 500 000 фунтов стерлингов в год, при этом две трети продукции экспортируется. Это требует услуг батальонов квалифицированных химиков и дает работу многим тысячам ремесленников.

Некоторые из наиболее заметных достижений современной синтетической химии можно найти в работах Эмиля Фишера о *сахарах* и *белках*. Хотя сахара с древнейших времен считались одними из наиболее характерных продуктов растительной жизни и долгое время использовались в качестве пищи и источника алкоголя, до недавнего времени было сравнительно мало известно об их реальной природе и взаимных связях, несмотря на многочисленные попытки прояснить их состав. Большая часть тайны, окружающей их химическую историю, теперь развеяна. Была не только разгадана молекулярная структура наиболее важных природных сахаров, но и получено большое количество неизвестных до сих пор представителей различных групп великого семейства, к которому они принадлежат. Можно сказать, что первое представление о строении этих органов появилось благодаря исследованиям Килиани, проведенным около четверти века назад. В 1887 году Фишер осуществил синтез формы фруктозы (фруктовый сахар), а сразу после этого обычной декстроглюкозы (виноградный сахар) и ее энантиоморфа левоглюкозы, а также двух оптически активных форм натурального фруктового сахара. С тех пор были исследованы такие сахара, как арабиноза, ксилоза, фукоза, манноза, сорбоза, тростниковый сахар, мальтоза, лактоза и т.д., а также сахара, существующие в виде гликозидов, определены их стереохимические соотношения и разработаны синтетические методы производства. Между прочим, было изучено их поведение по отношению к ферментам, и было установлено замечательное избирательное действие этих ферментов на различные группы, по-видимому, из-за различий в конфигурации, в результате чего было пролито много света на механизм действия ферментов и на общую теорию ферментации.



Emil Fischer.

Исследование белков Фишером представляет собой новую главу в биохимии. Хотя белки давно признаны одними из важнейших продуктов жизнедеятельности, из-за того обстоятельства, что они входят в состав тканей и выделений животных и являются важными составляющими протоплазмы, они относятся к числу веществ с наихудшим определением, известных химикам. Их трудно разделить, поскольку они очень похожи друг на друга и не дают определенных признаков индивидуальности. Очень немногие из них были получены в форме, по которой можно было установить их идентичность. *Оксигемоглобин* был выделен несколько лет назад, но

белки сывороточного альбумина и яичного альбумина были получены в определенной кристаллической форме лишь недавно. Все белки — даже самые простые из них — очень сложны и, по-видимому, обладают очень высокой молекулярной массой. *Гемоглобин*, например, по-видимому, имеет приблизительно формулу $C_{158}H_{123}N_{195}O_{218}FeS_3$ с минимальной молекулярной массой 16 600. Действительно, есть экспериментальные данные, показывающие, что он даже значительно выше этого.

Основные сведения о природе этих веществ были получены в результате систематического изучения их гидролиза, индуцируемого реагентами или действием ферментов, в результате чего было обнаружено, что они распадаются на протеозы, пептоны и большое разнообразие аминокислот, некоторые из которых были синтезированы. К числу белков простейшего строения относятся *протамины*, обнаруженные в сперматозоидах рыб. Это основные вещества, особенно богатые азотом, образующие соли с хлоридом платины и некоторыми оксидами металлов. Наиболее изученным представителем этой группы является *сальмин*, получаемый из семенников лосося. Продукты его гидролиза были достаточно хорошо определены, и их количественное соотношение таково, что вещество должно иметь по меньшей мере молекулярную массу 2045, соответствующую формуле $C_{81}H_{155}N_{45}O_{18}$. Многие альбумины и глобулины — коагулируемые белки, содержащиеся в тканях животных, — были выделены в более или менее определенной форме, и было обнаружено, что некоторые из них дают вещества, сходные с углеводами. *Было обнаружено, что тиреоглобулин*, глобулин щитовидной железы, содержит йод, по-видимому, как нормальный компонент организма, который может быть выделен как определенный непосредственный принцип. Присутствие этого элемента, возможно, связано с лечебной ценностью глобулина при кретинизме. В последние годы также был проделан значительный объем работ по растительным альбуминам; и некоторые из них, такие как *эдестин* из семян конопли и *зеин* из кукурузы, были получены в определенной форме.

Рамки этой работы не позволяют дать более подробный отчет об одном из самых интересных, но в то же время и одном из самых малоизвестных разделов химии. До сих пор поле обрабатывалось с некоторыми перерывами и частично. Теперь, когда в нее вошли химики с опытом и находчивостью, вооруженные современными методами культивирования, она, несомненно, вскоре даст богатый урожай фактов, одинаково ценных как для физиолога, так и для врача.

Не может быть никаких разумных сомнений в том, что химические процессы органической жизни по существу аналогичны лабораторным. Доктрина о том, что особая “жизненная сила” участвует в производстве жизненно важных продуктов, не получает поддержки со стороны современной науки и, более того, противоречит ей. В то же время следует признать, что мы пока очень мало знаем о реальных механизмах, действующих при выработке и мутациях химических продуктов в живом организме. Поскольку мы добились получения такого продукта с помощью чисто лабораторных процессов — на самом деле это может быть множество различных и непохожих процессов, — из этого никоим образом не следует, что какой-либо из них идентичен тому, что действительно происходит в природе. Например, наращивание материалов на заводе с помощью агентства света еще не было имитировано в лаборатории. Многие растительные продукты образуются под действием неорганизованных ферментов, так называемых энзимов, ни один из которых химикам создать не удалось.

Процессы, сходные с конденсацией, несомненно, происходят в живом организме; но средства, с помощью которых они осуществляются, по всей вероятности, сильно отличаются от всего, что известно химикам в настоящее время. Многие лабораторные конденсации осуществляются только при относительно высоких температурах или при значительном давлении — или, другими словами, в условиях, совершенно отличных от тех, которые возникают в организме.

ГЛАВА XI

О развитии физической химии с 1850 года

Химия и физика дополняют друг друга: та область исследований, в которой они взаимно пересекаются, известна как *физическая химия*. Его зарождение практически совпадает с зарождением самой химии. Однако его основное развитие произошло в течение последних двадцати пяти лет. На некоторые из его ведущих особенностей уже ссылались в связи с установлением фундаментальных принципов химии, объяснением так называемых газовых законов, строения газов, зависимости их объемов от тепла и давления и условий, влияющих на их переход в жидкое состояние.

Что касается молекулярных объемов газов, то было показано, что простые соотношения получаются, когда величины, представленные их соответствующими молекулярными массами, сравниваются при идентичных условиях температуры и давления, то есть при обстоятельствах, при которых равное количество молекул составляет основу сравнения. Исследование молекулярных объемов жидкостей осложняется неопределенностью относительно того, что является в их случае допустимым условием сравнения. Предположение Коппа о том, что сопоставимым условием является температура, при которой давление паров жидкостей равно среднему атмосферному давлению, было обосновано тем фактом, что точки кипения жидкостей составляют примерно две трети от их соответствующих критических температур. Его выводы были подтверждены и расширены Лоссеном, Торпом и Шиффом. Было показано, что молекулярный объем жидкости, то есть произведение ее относительной плотности при температуре кипения на ее молекулярную массу, в основном является аддитивной функцией, модифицируемой определяющими факторами. Таким образом, были получены определенные значения для ряда элементов в результате сравнения гомологичных или сходно составленных соединений; и в некоторых случаях было обнаружено, что они практически идентичны значениям элементов в несоединенном состоянии.

За последние два десятилетия был пролит значительный свет на природу *растворения*. В самом широком смысле раствор означает гомогенную смесь двух или более веществ: таким образом, газы, которые не оказывают химического действия друг на друга, взаимно растворимы; газы, жидкости и твердые вещества могут быть растворимы в жидкостях; и, наконец, твердые вещества могут быть растворимы в твердых веществах, образуя так называемые *твердые растворы*. Взаимная растворимость газов была изучена Далтоном, который сформулировал *закон парциальных давлений*, который гласит, что общее давление смеси газов равно сумме давлений, оказываемых отдельными компонентами. Это, как и все так называемые газовые

законы, не обязательно является строго точным при обычных условиях, но приближается к истине по мере разрежения газов. Ван т Хофф указал, что истинные парциальные давления компонентов газовой смеси могут быть экспериментально установлены с помощью мембраны, способной осуществлять их разделение, и на основе этого принципа Рамзи измерил парциальные давления смеси водорода и азота, содержащейся в палладиевом сосуде, соединенном с манометром. Палладий при достаточно высокой температуре проницаем для водорода, за исключением азота. Условия, влияющие на растворимость газов в жидкостях, были экспериментально изучены Дальтоном и Генри, и то, что известно как закон Генри, подразумевает, что объем газа, растворенного в определенном объеме жидкости, не зависит от давления; или, другими словами, плотность (концентрация) газа в растворе пропорциональна плотности (концентрации) газа в пространстве над жидкостью. Газы растворяются в жидкостях в самых разных количествах, но пока ничего определенного не известно о связи между природой газа и его растворимостью, хотя возможны определенные широкие обобщения. Таким образом, нейтральные газы — *например*, водород и азот — плохо растворимы, тогда как газы, обладающие кислотными или основными свойствами, такие как галогениды водорода и т.д., аммиак и т.д., легко растворимы. Легко сжижаемые газы также сравнительно растворимы, как отметил Грэм.

Относительно условий растворимости жидкостей в жидкостях определенно известно сравнительно мало. Некоторые жидкости смешиваются полностью, другие частично; а температура и давление, по-видимому, влияют на пропорции, в которых компоненты образуют однородную смесь. Что касается растворимости твердых веществ в жидкостях, то наши знания более обширны, и по этому вопросу существует значительный объем литературы, главным образом касающейся растворимости твердых веществ в воде. Растворимость твердого вещества зависит от температуры растворителя и, как правило, увеличивается с повышением температуры до тех пор, пока не растворится определенное количество твердого вещества, когда говорят, что раствор *насыщен*. Если прозрачный насыщенный раствор медленно охлаждать, скажем, до определенной температуры, часто наблюдается, что в растворе остается больше твердого вещества, чем обычно для этой температуры; такой раствор называется *перенасыщенным*. При добавлении некоторого количества твердого вещества к пересыщенному раствору избыток *растворенного* вещества выпадает в осадок. В определенных случаях растворимости веществ в воде повышение температуры, по-видимому, уменьшает количество растворенного вещества. Почти во всех таких случаях разница в растворимости обусловлена различиями в гидратации растворенного вещества. Явления, происходящие с твердыми растворами, были исследованы менее полно, но факты, по-видимому, показывают, что такие растворы в целом, как правило, подчиняются законам, регулирующим растворение жидкостей в жидкостях. Сплавы можно рассматривать как твердые растворы; и Робертс-Остен показал, что металлы способны к внутренней диффузии, подобно жидкостям и газам соответственно.

Общий вопрос о растворе был широко разработан в 1885 году Ван Т Хоффом, специально рассмотрев случай разбавленных растворов. Газовые законы могут быть простейшим образом выражены, когда газы разрежены до такой степени, что их молекулы не оказывают ощутимого взаимного влияния. Аналогичный случай с разбавленными растворами. Если растворенное вещество присутствует лишь в очень небольшом количестве, взаимное влияние его молекул практически ничтожно мало. При таких условиях он подчиняется законам, которые до сих пор считались применимыми только к веществу в газообразном состоянии.

Возможно, было бы желательно объяснить, как был распознан этот фундаментальный факт. Физиологам уже давно известно, что определенные мембраны *полупроницаемы*, то есть они пропускают определенные жидкости и вещества в растворе, исключая другие. Это явление называется *осмосом* и имеет большое биологическое значение. Впервые он был изучен физиологами растений, в частности Траубе и Пфеффером. Многие такие полупроницаемые мембраны могут быть сформированы искусственно, но наиболее удобной считается мембрана, состоящая из ферроцианида меди, нанесенного на стенки пористого сосуда.

Если подготовленный таким образом сосуд наполнить раствором сахара, а затем поместить в воду, обнаруживается, что вода проходит через мембрану, но мембрана непроницаема для сахара. Вследствие этого обнаруживается, что внутри емкости возникает давление, называемое *осмотическим давлением*, которое может быть измерено подходящими средствами. Это осмотическое давление иногда может быть очень большим: таким образом, оно составляет 1 процент. раствор сахара может оказывать давление в половину атмосферы, а в случае раствора нитрата калия той же концентрации оно может составлять пару атмосфер.

Пфеффер определил отношение осмотического давления к концентрации растворов этих веществ, измерив давление в сантиметрах ртутного столба с помощью манометра, прикрепленного к закрытому пористому сосуду. Его результаты в случае с сахаром были следующими:

<i>Процентная прочность (C).</i>	<i>Давление в сантиметрах ртутного столба (P).</i>	<i>P/C.</i>
1	53.5	53.5
2	101.6	50.8
4	208.2	52.1
6	307.5	51.3

Из этих цифр видно, что отношение P/C практически постоянно, то есть *осмотическое давление изменяется непосредственно в зависимости от концентрации*. Далее было обнаружено, что осмотическое давление, оказываемое раствором однородной крепости, увеличивается с повышением температуры.

Важность этих наблюдений по отношению к общей теории растворов была впервые признана Ван Т. Хоффом. Осмотическое давление рассматривалось им как аналог давления газа. Поскольку P / C постоянна для любого вещества, и поскольку для определенного веса растворенного вещества концентрация обратно пропорциональна объему раствора, мы получаем уравнение, аналогичное формулировке закона Бойля, $PV = \text{постоянная}$. Ван Т Хофф также обнаружил, что *осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре*, подобно давлению газа. Из этих результатов в сочетании с гипотезой Авогадро следует, что *осмотическое давление, оказываемое любым веществом в растворе, такое же, какое оно оказывало бы, если бы присутствовало в виде газа в том же объеме, что и объем, занимаемый раствором, при условии, что раствор настолько разбавлен, что объем, занимаемый растворенным веществом, пренебрежимо мал по сравнению с объемом, занимаемым растворителем*. Другим важным следствием является то, что *растворенные*

вещества, присутствующие в соотношении их молекулярных масс в равных объемах одного и того же растворителя, оказывают одинаковое осмотическое давление. Такие растворы называются *изомотическими* или *изотоническими*. С помощью термодинамических рассуждений можно доказать, что снижение давления пара и температуры замерзания раствора пропорционально его осмотическому давлению. Значение этого соотношения в связи с определением молекулярной массы растворимого вещества уже упоминалось.⁶

⁶ См. стр. 70-73.

Определения молекулярных понижений температуры замерзания, проведенные Раулем и другими, показали, что некоторые вещества оказывают лишь примерно половину осмотического давления, рассчитанного по их известным формулам, тогда как другие имеют аномально высокое осмотическое давление. Объяснение расхождений в последнем случае было дано в 1887 году Аррениусом, который указал, что *электропроводными являются только те растворы, которые имеют аномально высокое осмотическое давление*. Это содержательное наблюдение оказалось очень плодотворным с точки зрения наводящих на размышления; и связь между проводимостью и теорией растворения Ван—т-Хоффа была развита Аррениусом в доктрину *электролитической диссоциации* или *ионизации* — одно из важнейших следствий электролитических законов Фарадея, работы Хитторфа и кинетических концепций Уильямсона и Клаузиуса, появившихся за последнюю четверть века. Аррениус показал, что не только свободные ионы присутствуют в электропроводном растворе перед электролизом, как утверждал Клаузиус, но и что долю молекул, диссоциировавших на ионы, можно рассчитать по измерениям электропроводности, а также по измерениям осмотического давления. Оба метода дают совпадающие результаты — убедительное подтверждение обоснованности теории. В растворе обычной соли, содержащем грамм-эквивалент этого вещества в литре, Аррениус подсчитал, что только около трех десятых соли существует в виде NaCl, остальные семь десятых распадаются на независимые ионы хлора (хлорид-ион) и натрия (содион): $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, каждый из которых свободно перемещается во всех направлениях, подобно газообразным молекулам. При пропускании тока электроды, помещенные в раствор, оказывают направленное воздействие на свободные ионы, причем только они влияют на проводимость, неионизированные молекулы или сам растворитель не оказывают никакого влияния. Методы определения скорости миграции ионов были разработаны Хитторфом, Кольраушем, Лоджем и другими.



Сванте Август Аррениус.

Теория ионизации дает удовлетворительное объяснение многих химических явлений. Это объясняет характерные свойства кислот и объясняет, почему разные кислоты имеют разную “силу” и почему “слабая” кислота имеет ту же “силу”, что и “сильная” кислота при высоких

эквивалентных разведениях: в каждом случае кислота почти полностью ионизирована — другими словами, “сила” кислоты зависит от концентрации ее ионов водорода. Точно так же “сила” основания связана с количеством его гидроксильных ионов. Водный раствор аммиака является относительно “слабым” основанием — его раствор содержит мало гидроксильных ионов. С другой стороны, едкий калий является “сильным” основанием — его раствор при умеренном разбавлении почти полностью ионизируется: $\text{KOH} = \text{K} \cdot + \text{OH}$, положительный ион представлен одной или несколькими точками, а отрицательный ион - одним или несколькими черточками. Теория также объясняет многие явления в аналитической химии — например, почему магнезия осаждается аммиаком только в отсутствие хлорида аммония и почему сероводород выделяет сульфид цинка в отсутствие соляной кислоты. Это также служит объяснением многих термохимических фактов, наблюдаемых Гессом, Томсеном и другими, таких как тот факт, что теплота нейтрализации “сильных” кислот и оснований не зависит от их природы и имеет одинаковое значение 13 700 калорий, что согласуется со значением, рассчитанным Ван т Хоффом для реакции $\text{H} \cdot + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}$, полученным на основе измерений Кольраушем электропроводности воды при различных температурах.

Определенные явления, связанные с влиянием концентрации (массового воздействия) при определении химических изменений, многие из которых были изучены Оствальдом и его учениками, как, например, почему два разбавленных раствора могут быть смешаны вместе без тепловых помех; многочисленные гидролитические действия; щелочность и кислотность солей в растворе; поведение “индикаторов” при анализе; такие явления, как осаждаемость обычной соли в водном растворе хлористым водородом; влияние избытка осадителя; различное поведение реагентов; различный цвет растворов солей; причина, по которой вода образуется во многих реакции; почему возникает разность потенциалов на поверхности двух растворов электролитов и т.д. — явления, по большей части непонятные иным способом, — все это можно объяснить с помощью этого метода.

Хотя в приведенном выше утверждении мы в основном рассматривали водные растворы, следует сказать, что теория ионизации применима и к другим растворителям, органическим и неорганическим. Более того, следует добавить, что теория не была общепринятой как объясняющая все явления решения. Многие вещества образуют определенные гидраты, которые могут быть выделены, и вопрос о том, способны ли такие гидраты существовать в водном растворе, является спорным, как утверждали Менделеев, Пикеринг, Каленберг, Армстронг и другие. Однако такие гидраты являются нестабильными соединениями, подверженными воздействию перепадов температуры и способными к диссоциации при разбавлении в соответствии с законом концентрации (массовое действие). Кроме того, имеются доказательства, в значительной степени основанные на работах Кольрауша, Х. К. Джонса и Лоури, показывающие, что ионы в водных растворах электролитов сами по себе гидратированы.

Ограниченность пространства препятствует дальнейшим попыткам разобраться с развитием физической химии за последние полвека, и многие важные вопросы должны оставаться практически незамеченными.

Предмет термохимии - это, главным образом, творение последних полувека, разработанное трудами Гесса, Эндрюса, Томсена, Фавра, Зильбермана и Бертло. Работа Венцеля и Бертолле о влиянии молекулярной концентрации на химические изменения была значительно расширена Бертло, Гульдбергом и Вааге, Юлиусом Томсеном, Ван т Хоффом, Харкуртом и Эссоном и Ле

Шателье; и теория массового действия и природа обратимых процессов теперь могут быть выражены определенным образом и могут быть независимо доказаны термодинамическими и кинетическими рассуждениями. Явления катализа, действия ферментов и ферментации в целом привлекли внимание многих исследователей. Явления испарения газов были изучены Грэмом, Максвеллом и О. Э. Мейером. Термическая диссоциация была экспериментально наблюдалась Девиллем, Троостом и другими и математически исследована Уиллардом Гиббсом и Ван-дер-Ваальсом; и была установлена ее аналогия с электролитической диссоциацией. Природа газовых взрывов была исследована Бертло, Ле Шателье, Абелем и Диксоном. Важная работа была проделана Гладстоном, Лоренцем, Ландольтом, Назини, Брюлем и другими о связи между природой и строением веществ и их оптическими характеристиками. Аналогичная работа была проделана сэром Уильямом Перкином в отношении их магнитного вращения, а также Торпом и Роджером в отношении их вязкости. Теория фаз, зародившаяся у Гиббса и развитая Ван-дер-Ваальсом и Рузбумом, была значительно расширена. Сэр Дж. Дж. Томсон и сэр Дж. Лармор разработали электрическую теорию атома. Барлоу и Поуп проследили связь между валентностью и объемом, а точные измерения Грота и Таттона расширили наши знания о кристаллографических соотношениях коррелирующих веществ.

Наконец, можно сказать, что весь предмет фотохимии, хотя и основанный на наблюдениях Ингенхауза, Шееле и Сенебье, был изучен только в наше время, в частности Бунзеном и Роско, Прингсхаймом, Пфеффером, Фогелем и Эбни.

БИБЛИОГРАФИЯ

Относящийся к периоду, охватываемому томом II.

Перегонный куб, Публикации В. Клэя, Эдинбург.

Аррениус, Сванте. *Химические теории*. Перевод Т. Слейтера Прайса. Лонгманс, 1907.

Beilstein's *Handbuch der Organischen Chemie*. Девять томов. Леопольд Восс, Гамбург, 1901-1906.

Bischoff's *Materialen der Stereochemie*. Вивег и Сын, Брауншвейг, 1904 год.

Bischoff and Walden's *Handbuch der Stereochemie*. Н. Beckhold, Frankfurt-on-the-Main, 1894.

Кейн Дж. К. и Торп Дж. Ф. *Синтетические красители и промежуточные продукты*. Гриффин и Компания, 1905.

Ежегодные отчеты Химического общества. Гурни и Джексон.

Химическое общество. *Мемориальные лекции, 1893-1900*. Гурни и Джексон, 1901 год.

Козн, Джулиус Б. *Органическая химия*. Эдвард Арнольд, 1907.

Кюри, Мария. *Радиоактивные вещества*. "Химические новости", Лондон, 1903.

Финдли, А. *Правило фазы*. Лонгманс, 1904.

Fischer, Emil. *Die Aminosäuren, Polypeptide und Proteine*. Julius Springer, Berlin, 1906.

Fischer, Emil. *Untersuchungen in der Puringruppe*. Julius Springer, Berlin, 1907.

Fischer, Emil. *Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente*. Julius Springer, Berlin, 1909.

Freund, Ida. *Изучение химического состава*. Издательство Кембриджского университета, 1904.

Гарретт, А. Э. *Периодический закон*. Киган Пол, 1909.

Ladenburg, Albert. *Развитие химии со времен Лавуазье*. Переведено Леонардом Доббином. Перегонный куб, Эдинбург, 1900.

Ландольт Х. *Оптическая активность и химический состав*. Перевод Дж. Маккрея. Уиттейкер, 1900.

Лоран, А. *Химический метод*. Перевод В. Одлинга. Публикации Кавендишского общества, Лондон, 1855г.

Mann, Gustav. *Химия протеидов*. Макмиллан, 1906.

Максвелл, клерк. *Теория теплоты*. С исправлениями и дополнениями лорда Рэля. Лонгманы.

Мельдола, Рафаэль. *Химический синтез жизненно важных продуктов*. Эдвард Арнольд, 1904.

Менделеев Д. *Принципы химии*. Переведено Каменским и Гринуэем. Лонгманы.

Meyer, Lothar. *Основы теоретической химии*. Переведено Бедсоном и Уильямсом. Лонгманс, 1892.

Meyer, Lothar. *Современные теории химии*. Переведено Бедсоном и Уильямсом. Лонгманс, 1888.

Meyer and Jacobson's *Lehrbuch der Organischen Chemie*. Файт и Компания, Лейпциг.

Мейер, О. Э. *Кинетическая теория газов*. Перевод Р. Э. Бейнса. Лонгманс, 1899.

Мьюир, М. М. Паттисон. *История химических теорий и законов*. Джон Уайли и сыновья, Нью-Йорк, 1907 год.

Нернст, Вальтер. *Теоретическая химия*. Перевод К. С. Палмера. Макмиллан, 1895.

Ostwald's *Klassiker der Exakten Wissenschaften*.

Пикте, Амэ. *Растительные алкалоиды*. Перевод Х. К. Биддла. Джон Уайли и сыновья, Нью-Йорк, 1904 год.

Richter's *Lexikon der Kohlenstoff Verbindungen*. Леопольд Восс, Гамбург и Лейпциг.

Роско и Шорлеммер, *Трактат по химии*. Макмиллан.

Резерфорд Э. *Радиоактивность*. Издательство Кембриджского университета, 1904.

Schorlemmer, Carl. *Возникновение и развитие органической химии*. Под редакцией Артура Смителлса. Макмиллан.

Шрайвер С. Б. *Химия белков*. Мюррей, 1906.

Содди Ф. *Радиоактивность*. The Electrician Printing and Publishing Co., Лондон, 1904.

Стас. *Recherches sur les Rapports réciproques des Poids Atomique, 1860–1865*.

Стюарт, А. В. *Последние достижения органической химии*. Лонгманс, 1908.

Стюарт, А. В. *Стереохимия*. Лонгманс, 1907.

Торп, Т. Е. *Словарь прикладной химии*. Три тома. Лонгманы.

Торп, Т. Э. *Очерки исторической химии*. Макмиллан, 1902.

Трэверс, Моррис У. *Изучение газов*. Макмиллан, 1901.

Ван Т Хофф, Дж. Х. *Расположение атомов в пространстве*. Перевод А. Эйлуарта. Лонгманс, 1898.

Уокер, Дж. *Введение в физическую химию*. Макмиллан.

Вурц, А.Д. *Атомная теория*. Перевод Э. Клеминшоу. Киган Пол.

История наук

- До настоящего времени было мало, если вообще было, действительно популярных работ, затрагивающих исторический рост различных великих отраслей знания. Обычный букварь оставляет нераскрытым глубокий человеческий интерес, который присущ наукам как способствующим прогрессу и цивилизации и задействующим способности многих из лучших умов. Хочется чего-то более привлекательного.

- Вышеупомянутая потребность в литературе теперь удовлетворена. Каждый том *Истории наук* написан экспертом в данной области, а также тем, кто изучал историю, а также выводы своей собственной отрасли науки. Монографии кратко излагают мифы или заблуждения, предшествовавшие развитию данной науки, или включают биографические данные великих первооткрывателей. Принимаются во внимание социальные и политические условия, а также отношение правителей и государственных деятелей к продвижению или препятствованию прогрессу данной науки. В томах рассказывается о важном практическом применении данной науки к искусству и жизни цивилизованного человечества, а также содержится тщательно отредактированная библиография по предмету. Каждый том содержит от двенадцати до шестнадцати тщательно подготовленных иллюстраций, включая портреты знаменитых

первооткрывателей, многие из которых взяты из оригиналов, ранее не воспроизводившихся, а также поясняющие виды и диаграммы. Серия, как и планировалось, должна в общих чертах охватывать всю сферу человеческих знаний.

¶ Науку следует рассматривать как продукт человеческих усилий и умственной дисциплины, а не рассматривать в ее чисто объективном отношении к фактам. Основная цель состояла в том, чтобы представить, насколько это практически возможно, исторические истоки важных открытий, а также указать на практическую полезность наук для жизни человека.

СЫНОВЬЯ Г. П. ПАТНЭМА

Нью - Йорк Лондон

История наук

Каждый том надлежащим образом иллюстрирован, красиво напечатан и в прочном переплете.

16то. Каждая, нетто, 75 центов. По почте, 85 центов. 12 иллюстраций

История астрономии

Джордж Форбс, M.A., F.R.S., M.Inst. C.E.

Бывший профессор натурфилософии колледжа Андерсона в Глазго

Благодарю вас за полученный экземпляр "Истории астрономии" журнала Forbes. Я просмотрел его и нахожу, что он действительно очень хорош. План кажется превосходным, и я бы сказал то же самое о вашем общем плане серии кратких историй различных отраслей науки. Похоже, настало время для такой серии, и если все материалы будут такими же хорошими, как у проф. По мнению Forbes, книга заслужит широкое распространение и окажется очень полезной для широкого круга читателей.—*Выдержка из письма, полученного от Гаррета П. Сервисса, Б.С.*

История химии

Автор: сэр Эдвард Торп, к.Б.н., доктор права, F.R.S.

Автор книг "Очерки исторической химии", "Хамфри Дэви: поэт и философ", "Джозеф Пристли" и др.

12 иллюстраций. Два тома. Том. I -примерно с 2000 г. до н.э. по 1850 г. н.э. Том. II—1850 год н. э. по настоящее время

Автор прослеживает эволюцию интеллектуальной мысли в ходе химических исследований, признавая различные точки зрения разных эпох, отдавая должное даже древним. Было необходимо сократить многие разделы Истории, предоставить читателю достаточно информации о каждой эпохе, чтобы проиллюстрировать ее тон и дух, идеалы трудящихся, постепенное появление новых точек зрения и новых средств исследования.

История критики Ветхого Завета

Автор : Арчибальд Дафф

Профессор теологии иврита и Ветхого Завета в Объединенном колледже Брэдфорда

Автор излагает критические взгляды евреев на их собственную литературу, раннехристианскую трактовку Ветхого Завета, критику еврейских раввинов и критику от Спинозы до Аструка и от Аструка до настоящего времени.

В процессе подготовки

История географии.

Доктор Джон Скотт Келти, F.R.G.S., F.S.A., Дistinguished. Член комиссии.

Географические общества Парижа, Берлина, Рима, Брюсселя, Амстердама, Женевы и др.

История геологии.

Автор: Гораций Б. Вудворд, Федеральный инспектор, заместитель директора геологической службы Англии и Уэльса.

История антропологии.

Автор: А. К. Хэддон, магистр, доктор философии, профессор этнологии в Кембридже и Лондоне.

История критики Нового Завета.

Ф. К. Конибера, магистра медицины, покойного сотрудника и прелектора университета.

Колледж, Оксфорд; член Британской академии; доктор богословия, *honoris causa*, Гиссен; Сотрудник академии.

Планируются дальнейшие публикации по следующим темам:

Математика и механика—Молекулярная физика, тепло, свет и электричество—Физиология человека, эмбриология и наследственность—Акустика, гармоника и физиология слуха вместе с оптикой, цветоводством и физиологией зрения—Психология аналитическая, сравнительная и экспериментальная—Социология и экономика—Этика—Сравнительная филология—Критика, исторические исследования и легенды—Сравнительная мифология и наука о религиях—Критика церковных институтов—Культура, нравственная и интеллектуальная, отраженная в художественной литературе и изобразительном искусстве—Логика—Философия—Образование.

СЫНОВЬЯ Г. П. ПАТНЭМА

Нью - Йорк Лондон

Примечания переписчика

Пунктуация и орфография были приведены в соответствие, когда в этой книге было обнаружено преобладающее предпочтение; в остальном они не изменялись.

Были исправлены простые типографские ошибки; случайные несбалансированные кавычки сохранены.

Неоднозначные дефисы в концах строк были сохранены; случаи несогласованной расстановки переносов не были изменены.

Указатель не проверен на правильность расположения в алфавитном порядке или ссылок на страницы.